

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ ⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 44 26 799 A 1

⑯ Int. Cl. 6:
C 07 C 43/225

C 07 C 43/215
C 07 C 43/21
C 07 C 43/205
C 07 C 25/24
C 07 C 25/18
C 09 K 19/30
G 02 F 1/13
G 09 F 9/35

⑯ Innere Priorität: ⑯ ⑯ ⑯

03.08.93 DE 43 25 986.3 18.08.93 DE 43 27 737.3
23.03.94 DE 44 09 913.4

⑯ Anmelder:

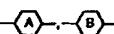
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑯ Erfinder:

Reiffenrath, Volker, 64380 Roßdorf, DE; Bremer,
Matthias, Dr., 64295 Darmstadt, DE; Rieger,
Bernhard, Dr., 64839 Münster, DE; Junge, Michael,
Dr., 64319 Pfungstadt, DE; Tarumi, Kazuaki, Dr.,
64342 Seeheim-Jugenheim, DE

⑯ Benzolderivate und flüssigkristallines Medium

⑯ Die Erfindung betrifft monofluorierte Benzolderivate der
Formel I,

worin R¹, R², L¹, L²,  m und n, die in Anspruch 1
angegebene Bedeutung haben, sowie deren Verwendung in
flüssigkristallinen Medien.

DE 44 26 799 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

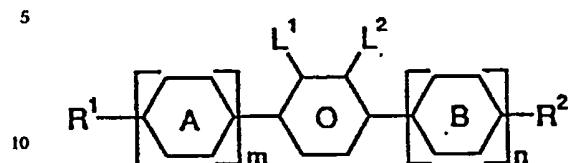
BUNDESDRUCKEREI 12.94 408 066/481

31/43

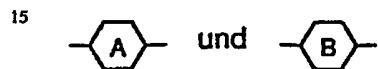
DE 44 26 799 A 1

Beschreibung

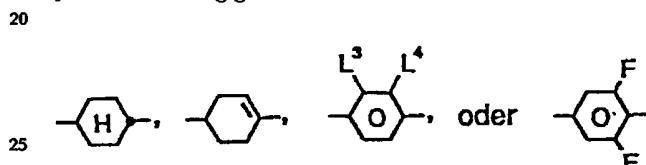
Die Erfindung betrifft monofluorierte Benzolderivate der Formel I



wobei



jeweils unabhängig voneinander



R¹ einen unsubstituierten oder einen einfach durch CN oder CF₃ oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch



35 so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,
R² Alkoxy mit 1—5 C-Atomen und im Fall

40 a) m = 2, n = 0, = , L1 = F oder

45 b) R1 = Alkenyl

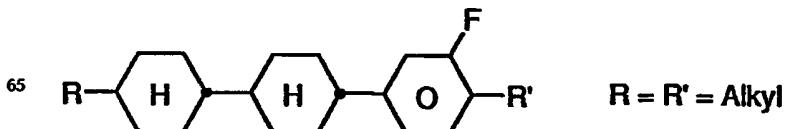
auch Alkyl mit 1—5 C-Atomen
einer der Reste
L^{1—4} Fluor bedeutet und der andere Rest L¹, L², L³ oder L⁴ H ist,
m und n jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2, wobei m + n ≥ 1 ist,
bedeuten.

50 Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien sowie Flüssigkristall- und elektrooptische Anzeigeelemente, die die erfahrungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten.

55 Die Verbindungen der Formel I können als Komponenten flüssigkristalliner Medien verwendet werden, insbesondere für Displays, die auf dem Prinzip der verdrillten Zelle, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deformation aufgerichteter Phasen oder dem Effekt der dynamischen Streuung beruhen.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue stabile flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen aufzufinden, die als Komponenten flüssigkristalliner Medien geeignet sind und insbesondere gleichzeitig eine vergleichsweise geringe Viskosität besitzen sowie eine relativ hohe Nematogenität.

60 Aus der JP 59-16840 sind Verbindungen der Formel



bereits bekannt.

Im Hinblick auf die verschiedensten Einsatzbereiche derartiger Verbindungen mit niedrigem $\Delta\epsilon$ war es jedoch wünschenswert, weitere Verbindungen mit hoher Nematogenität zur Verfügung zu haben, die auf die jeweiligen Anwendungen genau maßgeschneiderte Eigenschaften aufweisen. Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich STN-Mischungen mit überraschend guter Steilheit realisieren. Im Vergleich zu den entsprechenden nicht fluorhaltigen Verbindungen weisen diese Substanzen eine wesentlich geringere Tendenz zur Ausbildung smektischer Phasen auf.

Es wurde nun gefunden, daß Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Medien vorzüglich geeignet sind. Insbesondere verfügen sie über vergleichsweise niedrige Viskositäten. Mit ihrer Hilfe lassen sich stabile flüssigkristalline Medien mit breitem nematischen Mesophasenbereich und vorteilhaften Werten für die optische und dielektrische Anisotropie erhalten. Diese Medien weisen ferner ein sehr gutes Tieftemperaturverhalten auf.

Mit der Bereitstellung von Verbindungen der Formel I wird außerdem ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssigkristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitert.

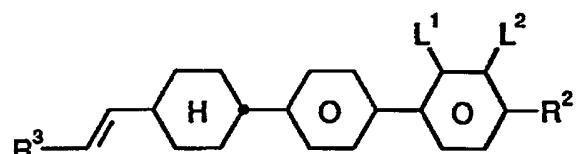
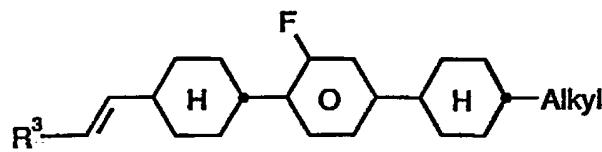
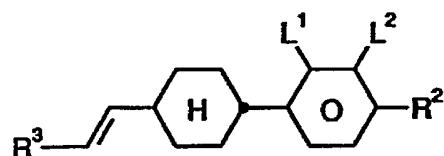
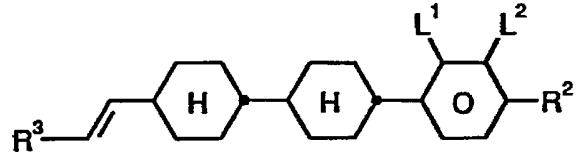
Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

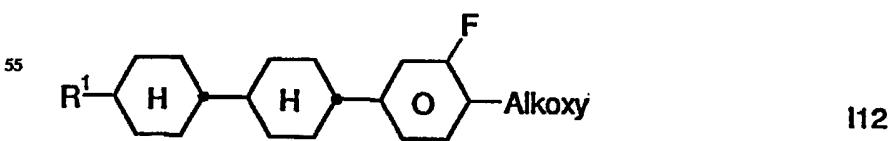
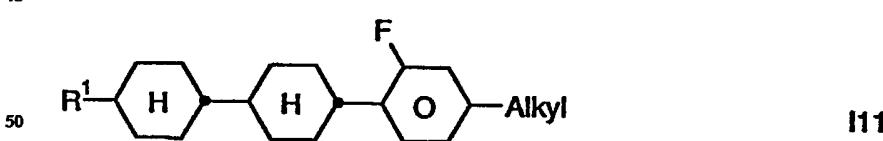
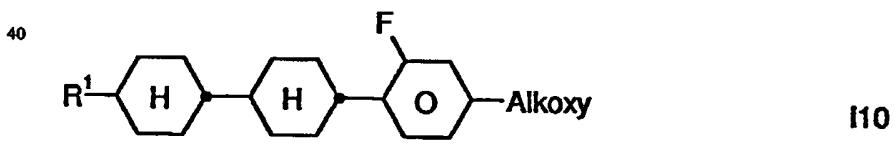
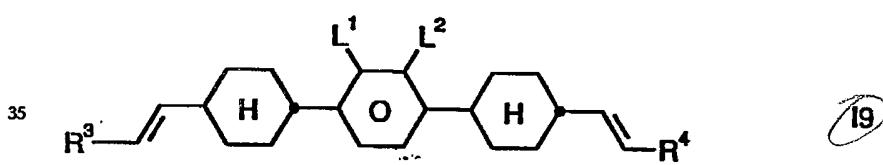
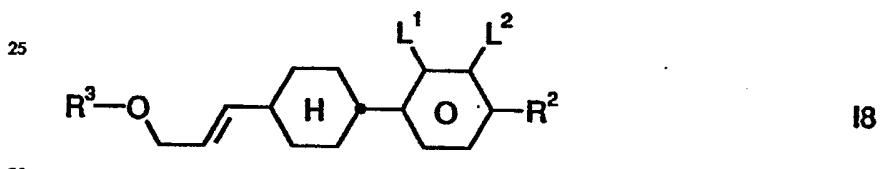
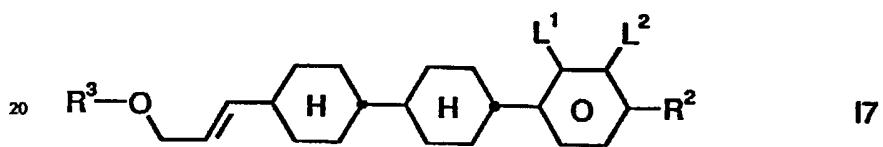
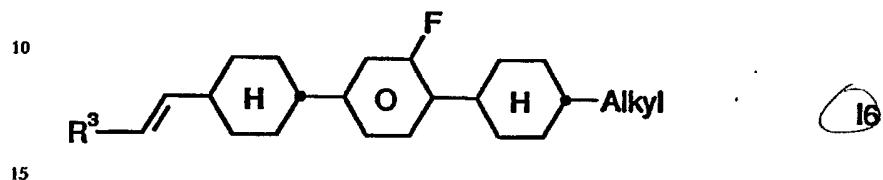
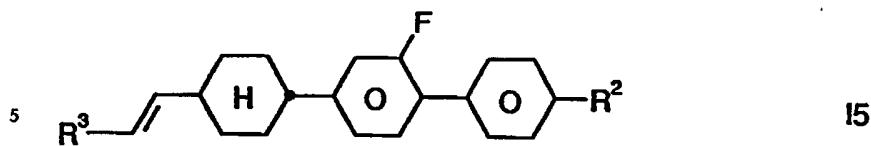
Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

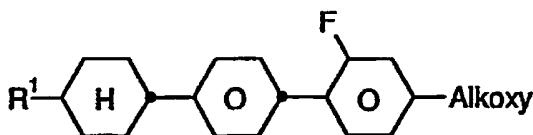
Gegenstand der Erfindung sind somit die Verbindungen der Formel I sowie die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien. Gegenstand der Erfindung sind ferner flüssigkristalline Medien mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I sowie Flüssigkristallanzugelemente, insbesondere elektrooptische Anzeigeelemente, die derartige Medien enthalten.

Einige ganz besonders bevorzugte kleinere Gruppe von Verbindungen sind diejenigen der Teilformeln I1 und I14:

(R³, R⁴: H oder C₁₋₅-Alkyl)

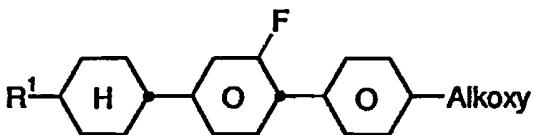






I13

5



I14

10

Vorzugsweise bedeutet in den Verbindungen der Formel I sowie aller Teilformeln I1 bis I9 einer der Reste L¹ und L² F und der andere Rest L¹ oder L² H. 15

R³ bedeutet in den Teilformeln I1 bis I9 vorzugsweise H oder Methyl. R² ist vorzugsweise ein geradkettiger Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 5 C-Atomen. R¹ bedeutet in den Teilformeln I10 bis I14 vorzugsweise Alkyl oder Alkenyl. Vorzugsweise bedeutet m + n = 2.

Falls R¹ oder R² einen Alkylrest und/oder einen Alkoxyrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy oder Decoxy. 20

Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxaabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl. 25

Falls R¹ und/oder R² einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH₂-Gruppe durch —CH=CH— ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl. 30

Falls R¹ und/oder R² einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH₂-Gruppe durch —O— und eine durch —CO— ersetzt ist, so sind diese bevorzugt benachbart. Somit beeinhalten diese eine Acyloxygruppe —CO—O— oder eine Oxycarbonylgruppe —O—CO—. Vorzugsweise sind diese geradkettig und haben 2 bis 6 C-Atome.

Sie bedeuten demnach besonders Acetoxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetylloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetoxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetoxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetoxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxy carbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl, 4-(Methoxycarbonyl)-butyl. 35

Falls R¹ und/oder R² einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH₂-Gruppe durch unsubstituiertes oder substituiertes —CH=CH— und eine benachbarte CH₂-Gruppe durch CO oder CO—O oder O—CO ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 13 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Acryloxyloxyethyl, 2-Acryloxyloxyethyl, 3-Acryloxyloxypropyl, 4-Acryloxyloxybutyl, 5-Acryloxypropyl, 6-Acryloxyloxyhexyl, 7-Acryloxyloxyheptyl, 8-Acryloxyloxyoctyl, 9-Acryloxyloxynonyl, 10-Acryloxydecyl, Methacryloxyloxyethyl, 2-Methacryloxyloxyethyl, 3-Methacryloxyloxypropyl, 4-Methacryloxybutyl, 5-Methacryloxypentyl, 6-Methacryloxyhexyl, 7-Methacryloxyheptyl, 8-Methacryloxyoctyl, 9-Methacryloxynonyl. 40

Falls R¹ und/oder R² einen einfach durch CN oder CF₃ substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und die Substitution durch CN oder CF₃ in ω -Position. 45

Falls R¹ und/oder R² einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und Halogen ist vorzugsweise F oder Cl. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise F. Die resultierenden Reste schließen auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlorrest in beliebiger Position sein, vorzugsweise jedoch in ω -Position. 50

Verbindungen der Formel I mit verzweigten Flügelgruppen R¹ und R² können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. 55

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methyl-butyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy. 60

Falls R¹ und/oder R² einen Alkylrest darstellt, in dem zwei oder mehr CH₂-Gruppen durch —O— und/oder —CO—O— ersetzt sind, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er verzweigt und hat 3 bis 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Bis-carboxy-methyl, 2,2-Biscarboxy-ethyl, 3,3-Biscarboxy-propyl, 4,4-Biscarboxy-butyl, 5,5-Biscarboxypentyl, 6,6-Biscarboxy-hexyl, 7,7-Biscarboxy-heptyl, 8,8-Biscarboxy-octyl, 9,9-Biscarboxy-nonyl, 10,10-Biscarboxy-decyl, Bis-(methoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(methoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(methoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(methoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(methoxy-carbonyl)-pen-

tyl, 6,6-Bis-(methoxycarbonyl)-hexyl, 7,7-Bis-(methoxycarbonyl)-heptyl, 8,8-Bis-(methoxycarbonyl)-octyl, Bis-(ethoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(ethoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(ethoxycarbonyl)propyl, 4,4-Bis-(ethoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(ethoxycarbonyl)-hexyl.

Verbindungen der Formel I, die über für Polykondensationen geeignete Flügelgruppen R^1 und R^2 verfügen, eignen sich zur Darstellung flüssigkristalliner Polykondensate.

Formel I umfaßt sowohl die Racemate dieser Verbindungen als auch die optischen Antipoden sowie deren Gemische.

Unter diesen Verbindungen der Formel I sowie den Unterformeln sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenden Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

In den Verbindungen der Formel I sind diejenigen Stereoisomeren bevorzugt, in denen die Cyclohexanringe trans-1,4-disubstituiert sind.

Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind.

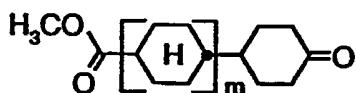
Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können z. B. wie folgt hergestellt werden:
(R^3, R^4 : H oder Alkyl)

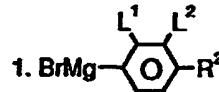
20

Schema 1

25

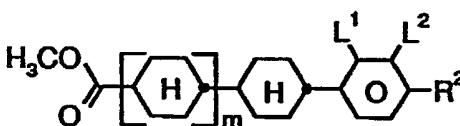


30



2. $-H_2O$
3. $H_2/Kat.$

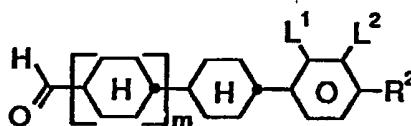
35



45

1. $LiAlH_4$
2. PCC

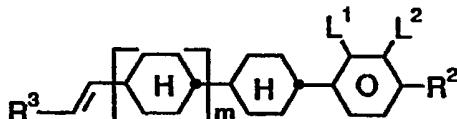
50



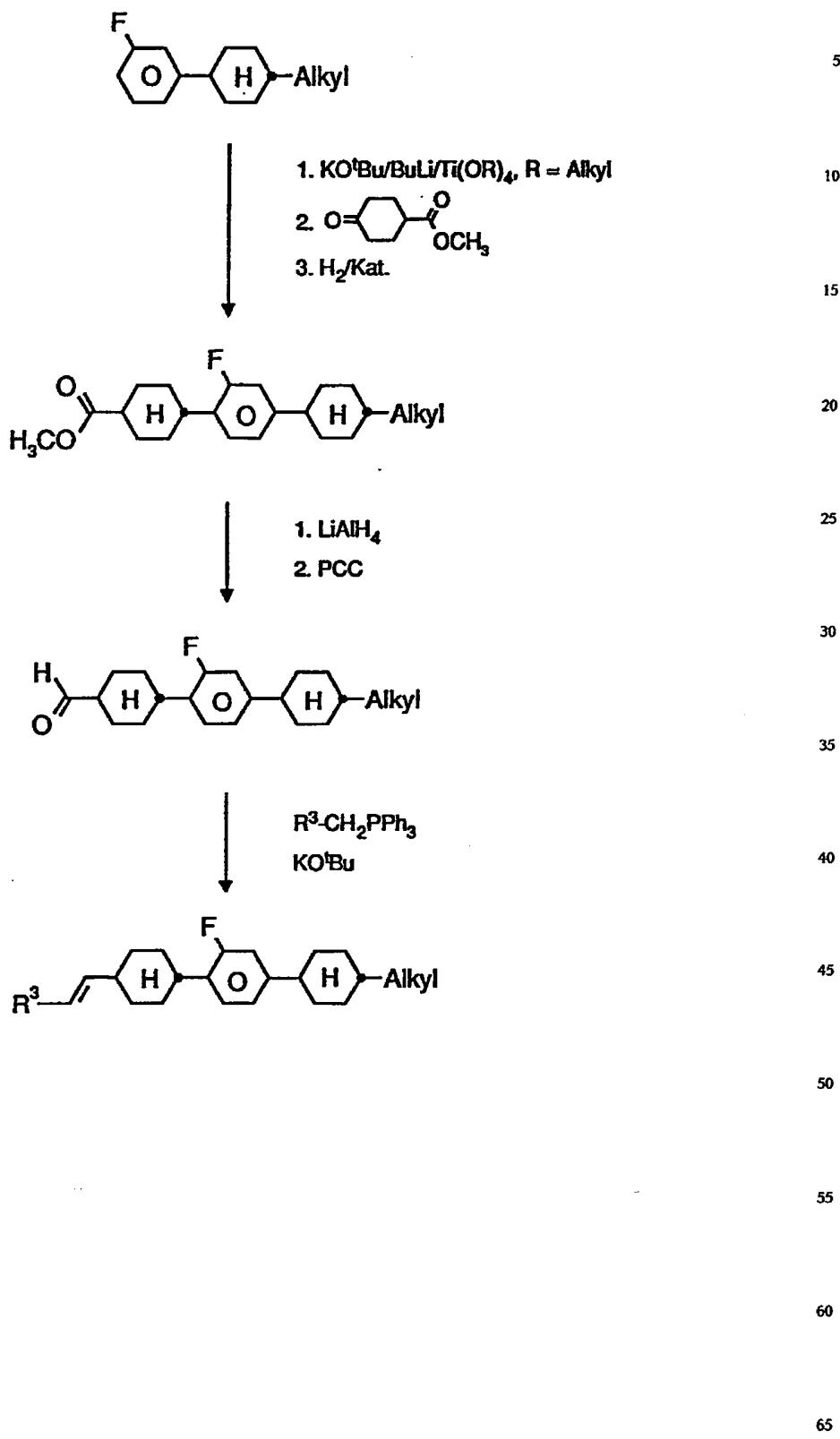
55

$R^3-CH_2PPh_3$
 KO^tBu

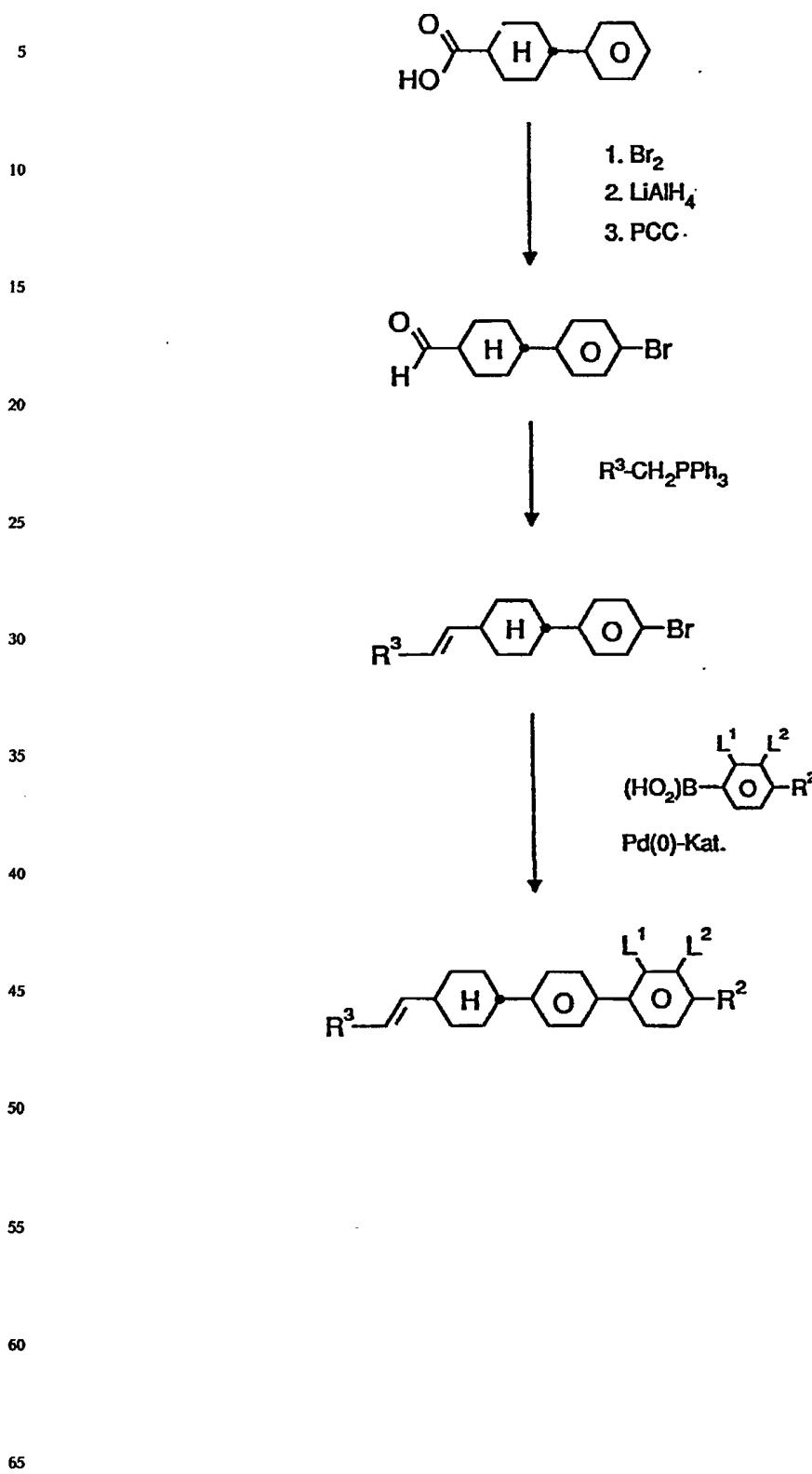
60



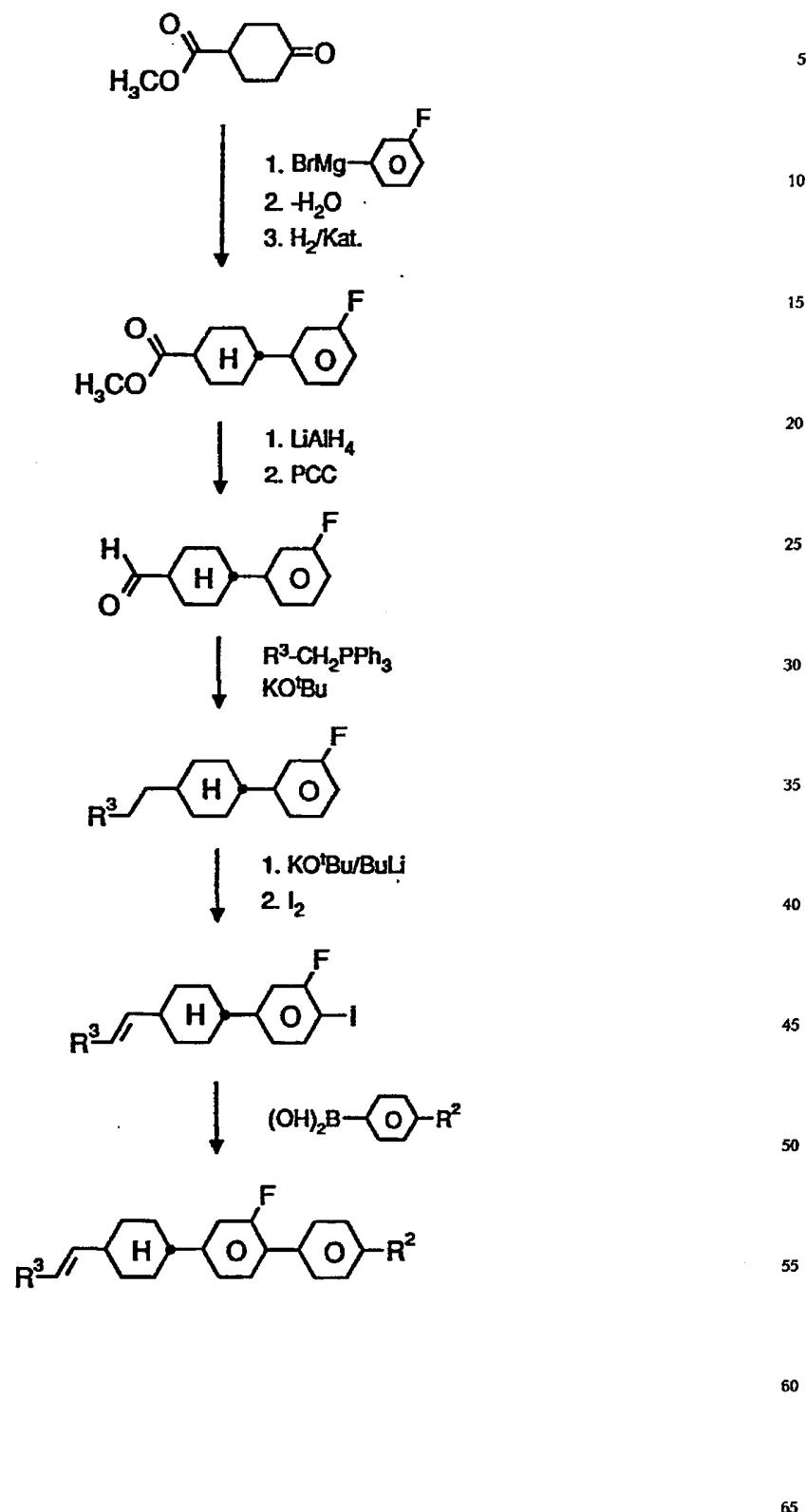
Schema 2



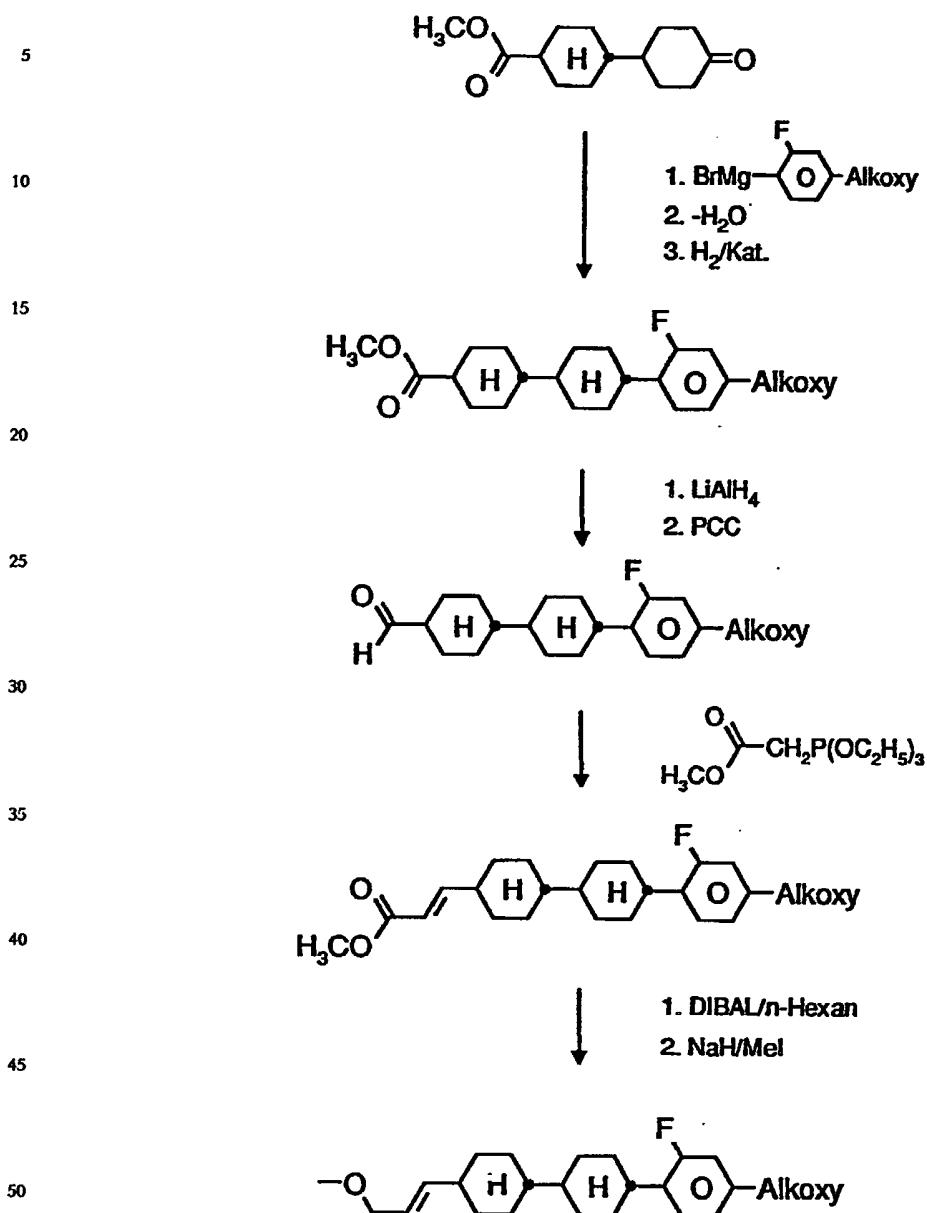
Schema 3



Schema 4



Schema 5

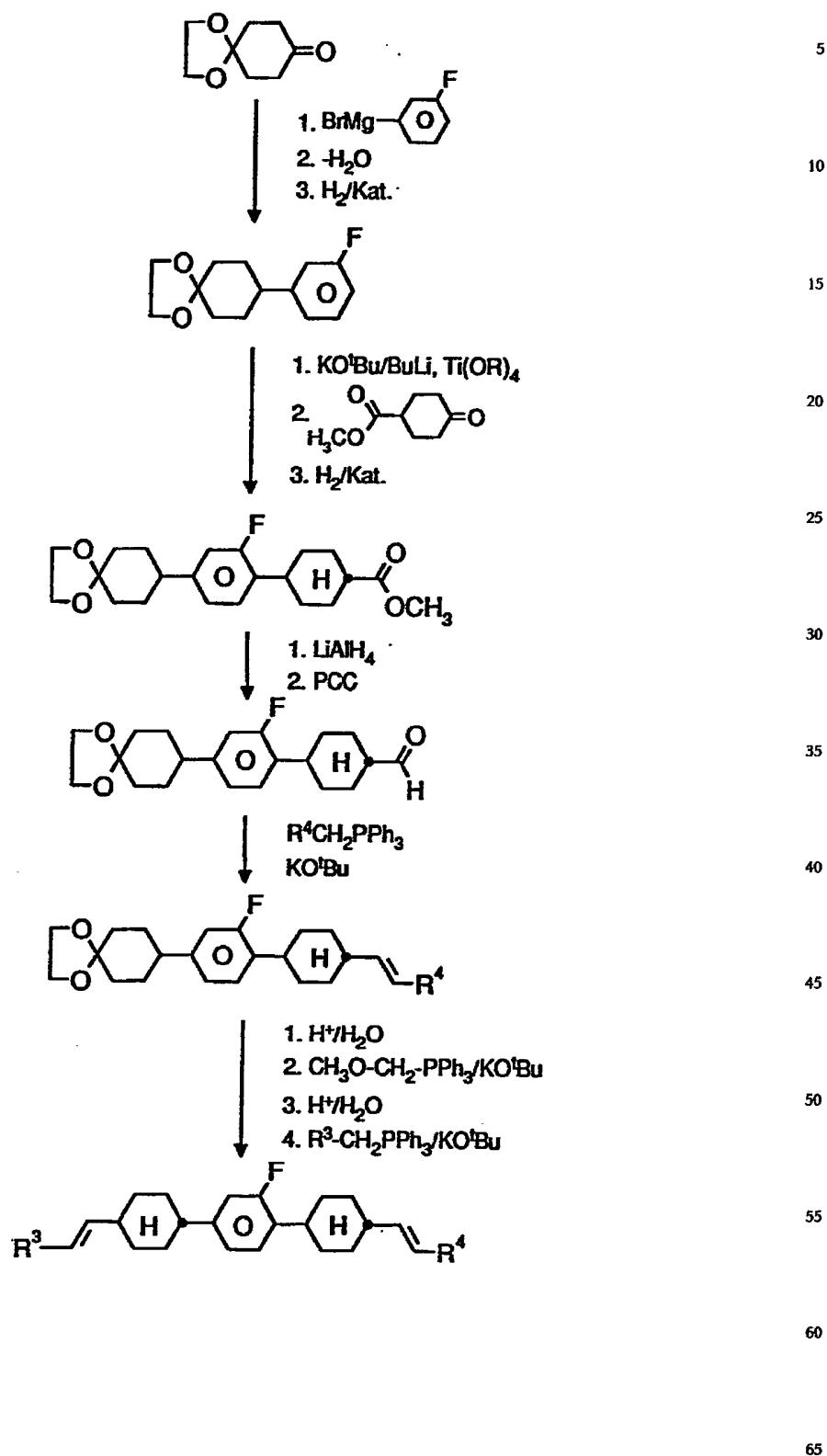


55

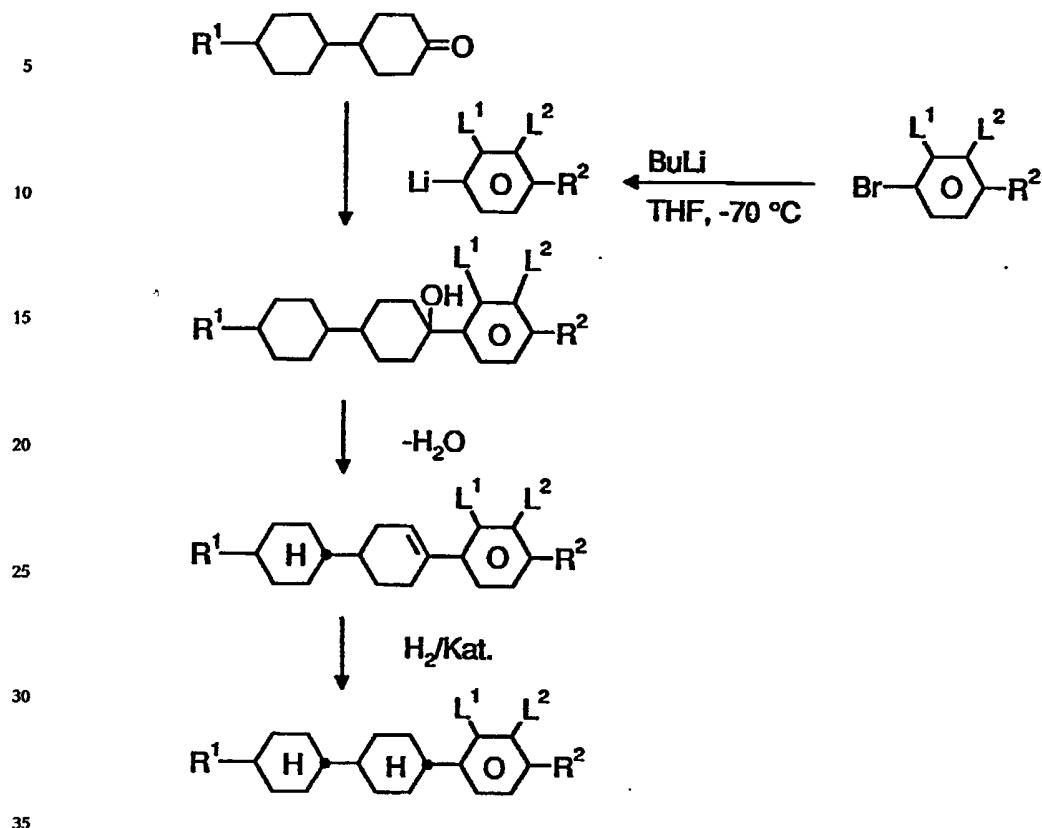
60

65

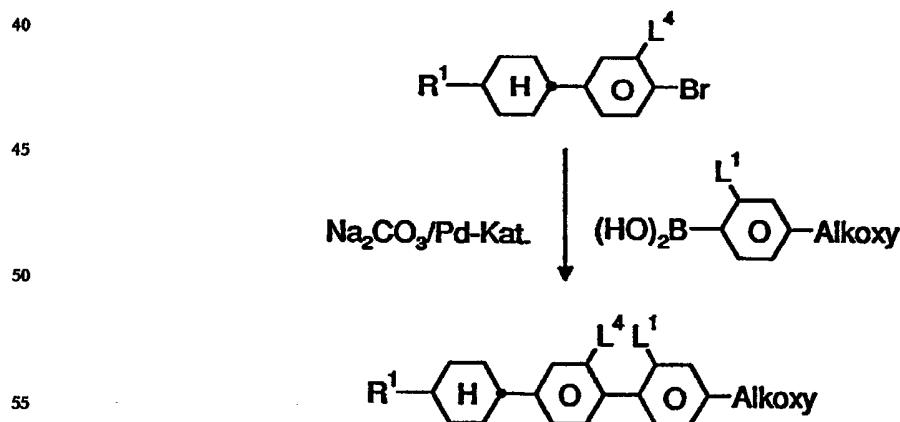
Schema 6



Schema 7



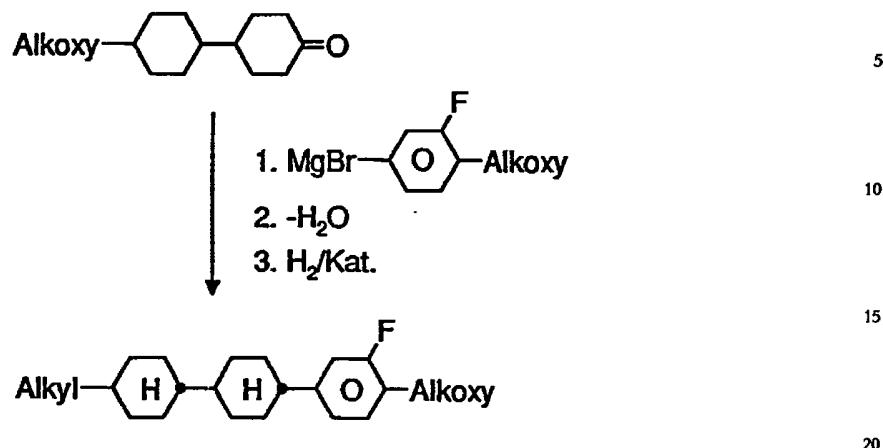
Schema 8



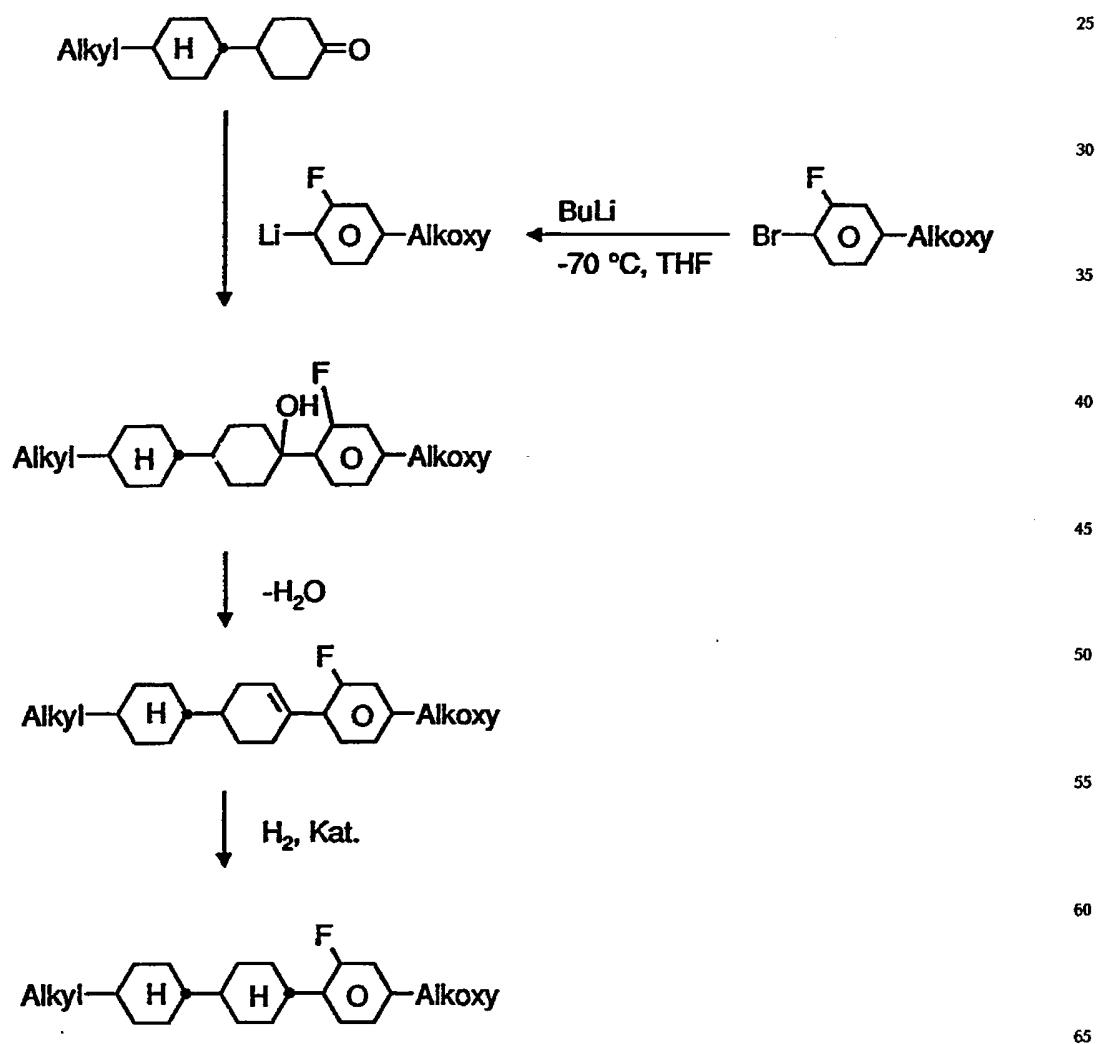
60

65

Schema 9



Schema 10



Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten vorzugsweise neben einer oder mehreren erfin-

dungsgemäßen Verbindungen als weitere Bestandteile 2 bis 40, insbesondere 4 bis 30 Komponenten. Ganz besonders bevorzugt enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfundungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexancarbonsäure-phenyl- oder cyclohexyl-ester, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylbenzoësäure, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexylphenylester der Benzoësäure, der Cyclohexancarbonsäure, bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexylcyclohexene, 1,4-Biscyclohexylbenzole, 4,4'-Biscyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenyl-cyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexyl-phenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylengruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

Die wichtigsten als weitere Bestandteile erfundungsgemäßer Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 charakterisieren:

R'-L-E-R" (1)
 20 R'-L-COO-E-R" (2)
 R'-L-OOC-E-R" (3)
 R'-L-CH₂CH₂-E-R" (4)
 25 R'-L-C≡C-E-R" (5)

In den Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -G-Phe- und -G-Cyc- sowie deren Spiegelbilder gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenylen, Cyc trans-1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Cyclohexylen, Pyr Pyrimidin-2,5-diyli oder Pyridin-2,5-diyli, Dio 1,3-Dioxan-2,5-diyli und G 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl, Pyrimidin-2,5-diyli, Pyridin-2,5-diyli oder 1,3-Dioxan-2,5-diyli bedeuten.

Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc, Phe oder Pyr. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe-Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfundungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-.

R' und R" bedeuten in einer kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen. Im folgenden wird diese kleinere Untergruppe Gruppe A genannt und die Verbindungen werden mit den Teilformeln 1a, 2a, 3a, 4a und 5a bezeichnet. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R" voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl ist.

In einer anderen als Gruppe B bezeichneten kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R" -F, -Cl, -NCS oder -(O)CH₃-(k+1)F_kCl₁, wobei i 0 oder 1 und k+1 1, 2 oder 3 sind; die Verbindungen, in denen R" diese Bedeutung hat, werden mit den Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b bezeichnet. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b, in denen R" die Bedeutung -F, -Cl, -NCS, -CF₃, -OCHF₂ oder -OCF₃ hat.

In den Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a-5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl.

In einer weiteren kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R" -CN; diese Untergruppe wird im folgenden als Gruppe C bezeichnet und die Verbindungen dieser Untergruppe werden entsprechend mit Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c beschrieben. In den Verbindungen der Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a-5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl.

Neben den bevorzugten Verbindungen der Gruppen A, B und C sind auch andere Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 mit anderen Varianten der vorgesehenen Substituenten gebräuchlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

Die erfundungsgemäßen Medien enthalten neben erfundungsgemäßen Verbindungen der Formel I vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen, welche ausgewählt werden aus der Gruppe A und/oder Gruppe B und/oder Gruppe C. Die Massenanteile der Verbindungen aus diesen Gruppen an den erfundungsgemäßen Medien sind vorzugsweise

Gruppe A: 0 bis 90%, vorzugsweise 20 bis 90%, insbesondere 30 bis 90%
 Gruppe B: 0 bis 80%, vorzugsweise 10 bis 80%, insbesondere 10 bis 65%

Gruppe C: 0 bis 80%, vorzugsweise 5 bis 80%, insbesondere 5 bis 50%

wobei die Summe der Massenanteile der in den jeweiligen erfundungsgemäßen Medien enthaltenen Verbindungen aus den Gruppen A und/oder B und/oder C vorzugsweise 5 bis 90% und insbesondere 10 bis 90% beträgt.

Die erfundungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40%, insbesondere vorzugsweise 5 bis 30% an erfundungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin bevorzugt sind Medien, enthaltend mehr als 40%, insbesondere 45 bis 90% an erfundungsgemäßen Verbindungen. Die Medien enthalten vorzugsweise drei, vier oder fünf erfundungsgemäße Verbindungen.

Die Herstellung der erfundungsgemäßen Medien erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfahrung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanziegelementen verwendet werden können. Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben (H. Kelker/ R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980). Beispielsweise können pleochroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.

In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste C_nH_{2n+1} und C_mH_{2m+1} sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten R^1 , R^2 , L^1 und L^2 :

Code für R^1 , <u>R^2, L^1 und L^2</u>	R^1	R^2	L^1	L^2	25
nm	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H	
nOm	C_nH_{2n+1}	OC_mH_{2m+1}	H	H	30
nO.m	OC_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H	
n	C_nH_{2n+1}	CN	H	H	
nN.F	C_nH_{2n+1}	CN	H	F	35
nF	C_nH_{2n+1}	F	H	H	
nOF	OC_nH_{2n+1}	F	H	H	
nCl	C_nH_{2n+1}	Cl	H	H	40
nF.F	C_nH_{2n+1}	F	H	F	
nF.F.F	C_nH_{2n+1}	F	F	F	
nCF ₃	C_nH_{2n+1}	CF ₃	H	H	45
nOCF ₃	C_nH_{2n+1}	OCF ₃	H	H	
nOCF ₂	C_nH_{2n+1}	OCHF ₃	H	H	
nS	C_nH_{2n+1}	NCS	H	H	50
IVsN	$C_rH_{2r+1}-CH=CH-C_sH_{2s-}$	CN	H	H	
IVsN	$C_rH_{2r+1}-O-C_sH_{2s-}$	CN	H	H	
nAm	C_nH_{2n+1}	COOC _m H _{2m+1}	H	H	55
nOCCF ₂ .F.F	C_nH_{2n+1}	OCH ₂ CF ₂ H	F	F	

5

10

15

20

30

35

40

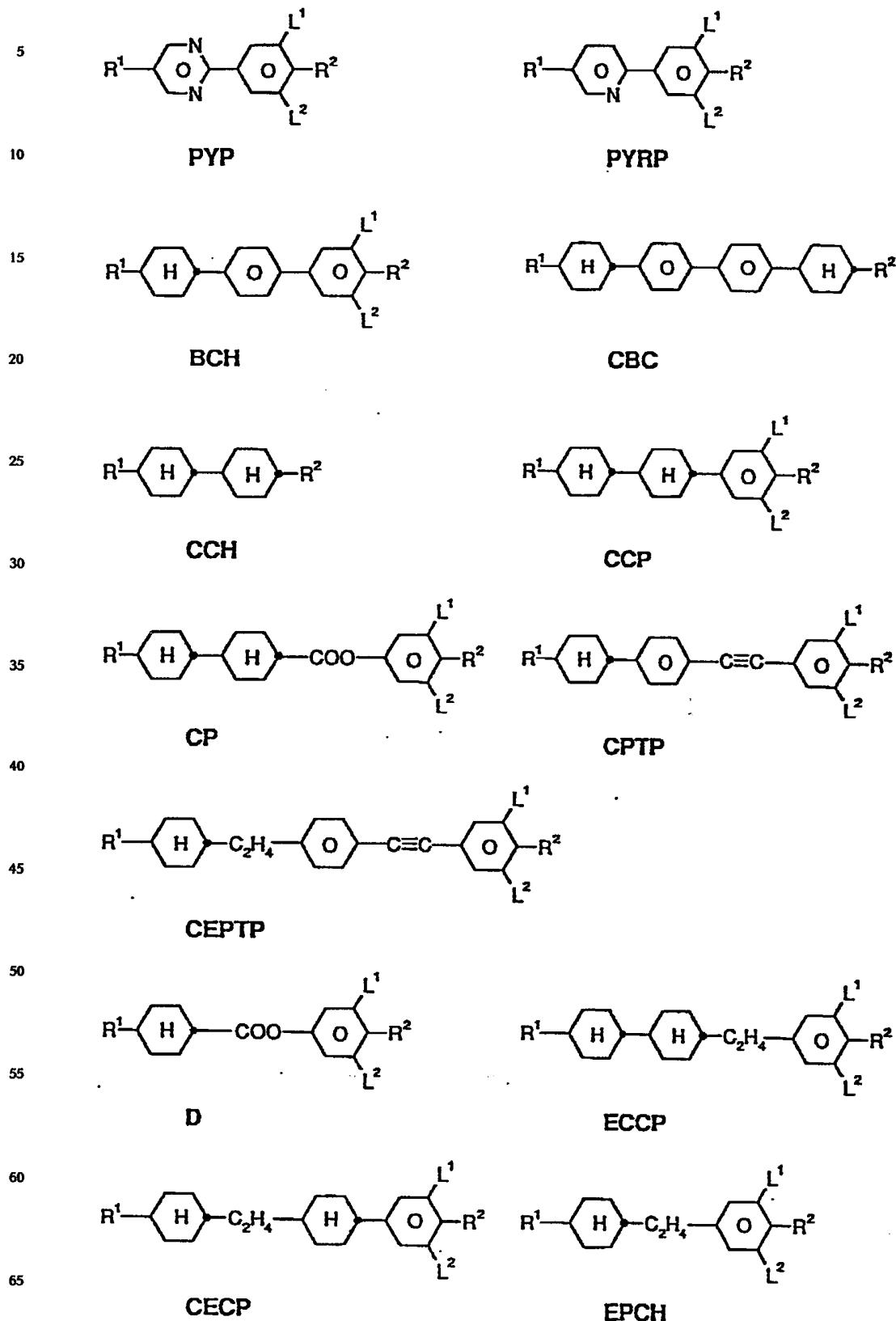
45

50

60

65

Tabelle A



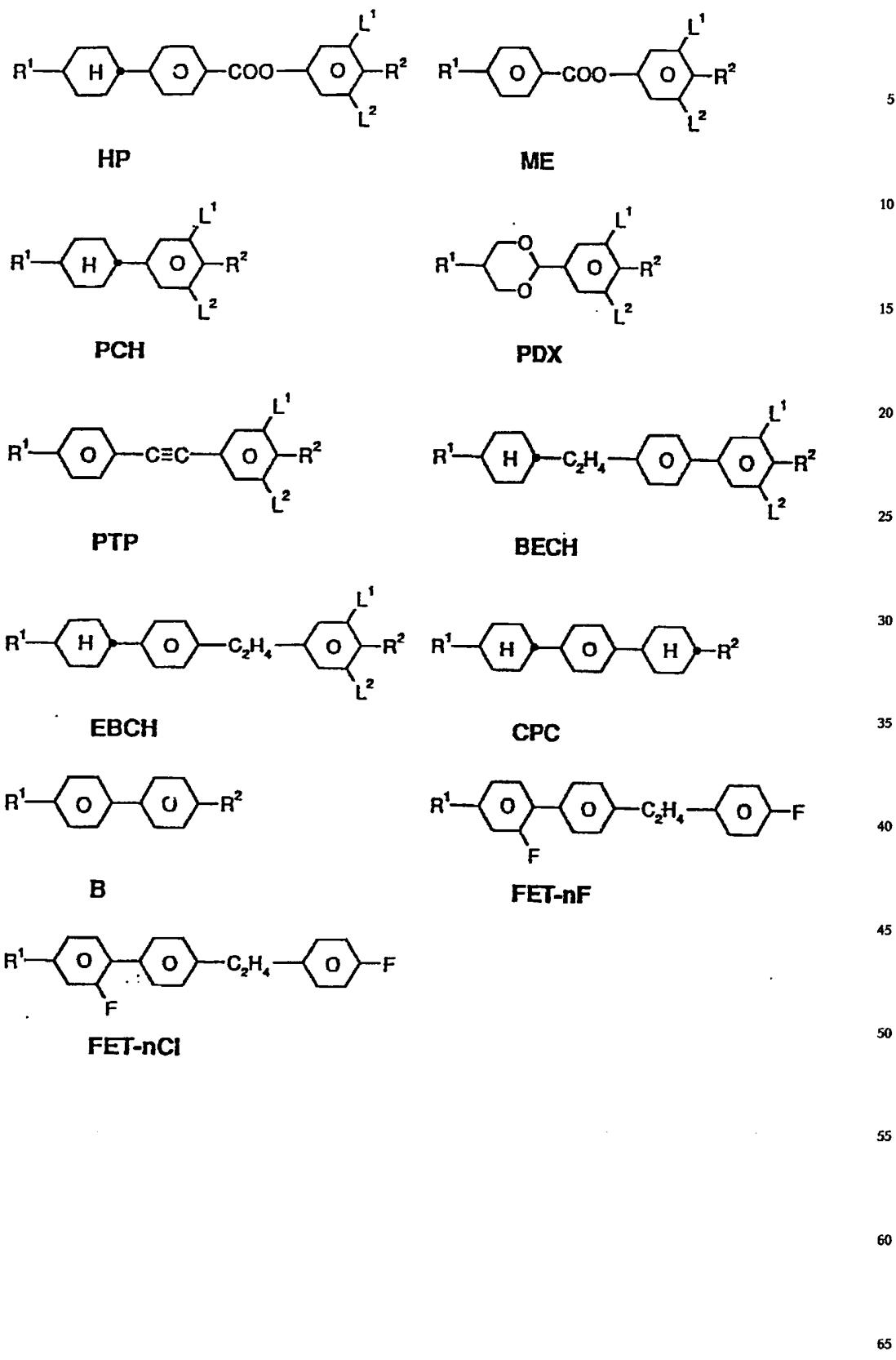
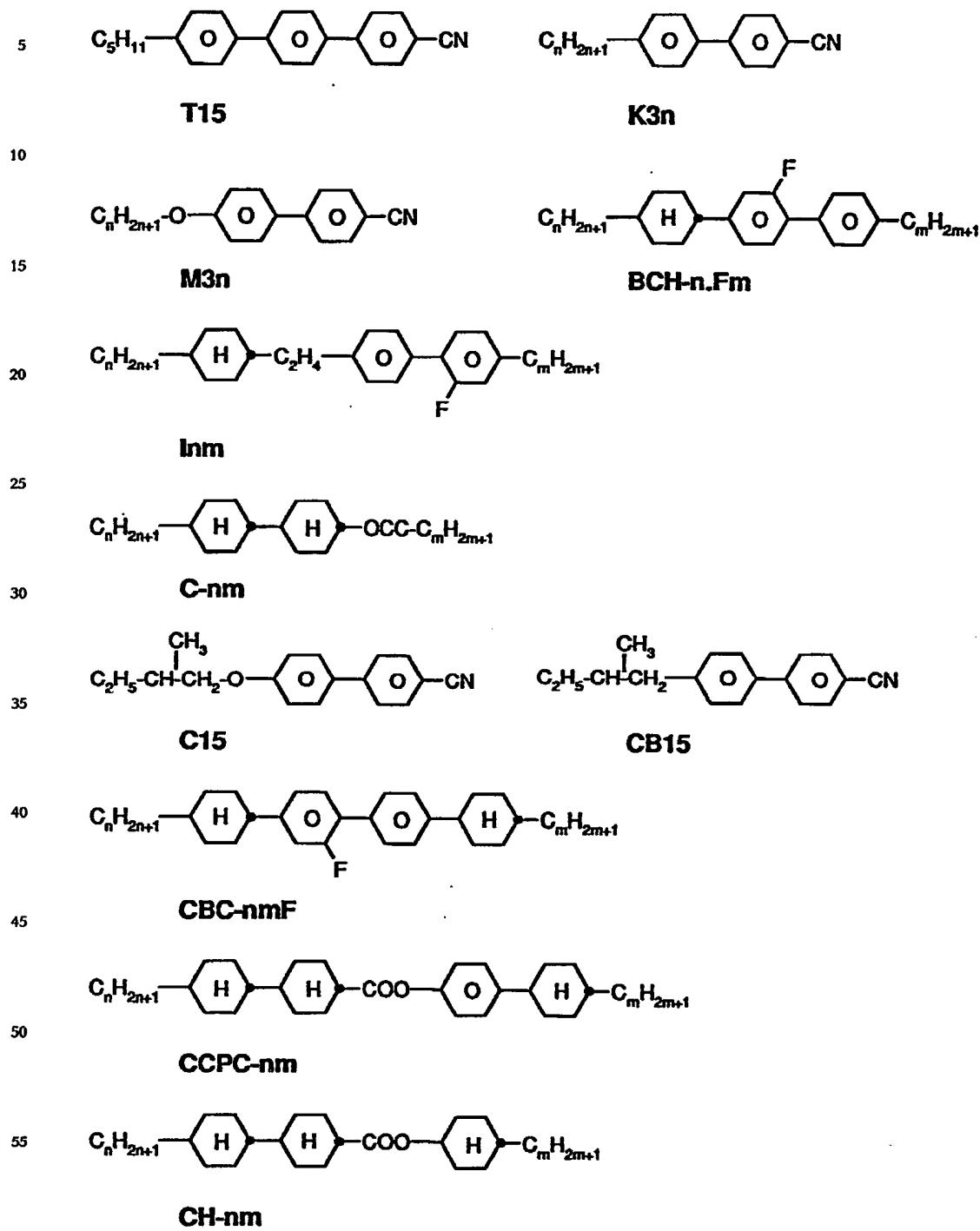
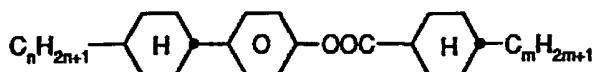


Tabelle B

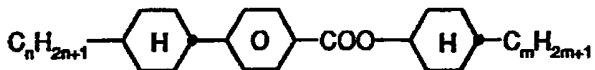


65



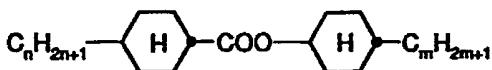
HD-nm

5



10

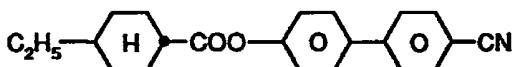
HH-nm



15

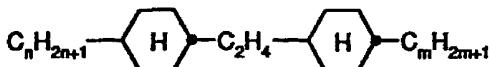
OS-nm

20



CHE

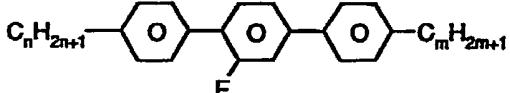
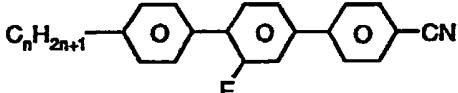
25



30

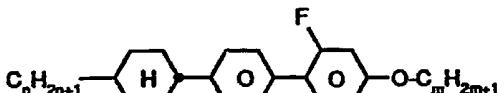
ECCH-nm

35



T-nFN

40

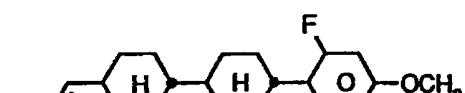


T-nFm

45

BCH-nOmF

45

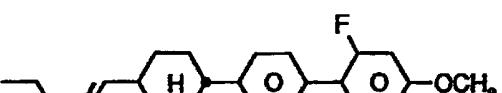


CCGI-V-01

45

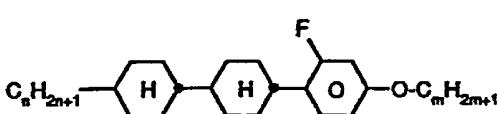
CCGI-1V-01

50



CPGI-3V-01

50



CCP-nOmF

55

65

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt, Kp. = Klärpunkt. Ferner bedeuten K = kristalliner Zustand, N = nematische Phase, S = smektische Phase und I = isotrope Phase. Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen die Übergangstemperaturen dar. Δn bedeutet optische Anisotropie (589 nm, 20°C) und die Viskosität (mm²/sec) wurde bei 20°C bestimmt.

"Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt gegebenenfalls Wasser hinzu, extrahiert mit Dichlormethan,

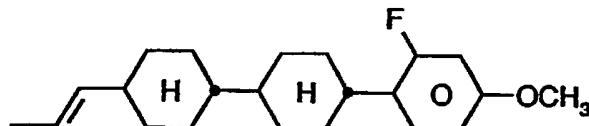
Diethylether, Methyl-tert-Butylether oder Toluol, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Destillation unter reduziertem Druck oder Kristallisation und/oder Chromatographie.
Folgende Abkürzungen werden verwendet:

5 DMF N,N-Dimethylformamid
DMEU 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon
KOT Kalium-tertiär-butanolat
THF Tetrahydrofuran
pTsOH p-Toluolsulfonsäure

10

Beispiel 1

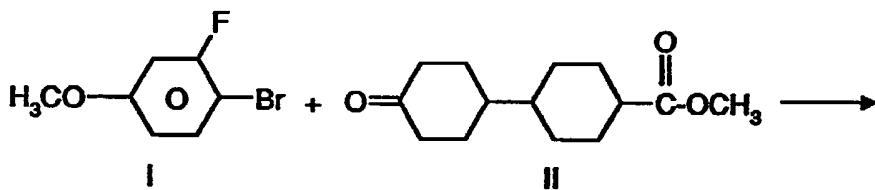
15



20

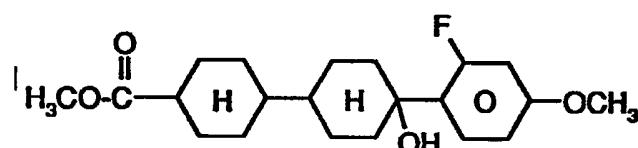
Schritt 1.1

25



30

35



40

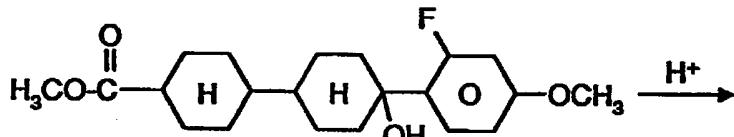
III

45

Zu 0,25 mol I gelöst in 350 ml Diethylether werden bei -70°C 0,25 mol BuLi zugetropft. Man lässt 0,5 h nach röhren und versetzt bei -70 bis -60°C mit 0,25 mol Tetraisopropylorthotitanat. Bei -20°C versetzt man das Reaktionsgemisch mit 0,22 mol II gelöst in 150 ml Diethylether. Man lässt 1 h nachröhren, versetzt mit Wasser und 10%iger Salzsäure und arbeitet wie üblich auf.

Schritt 1.2

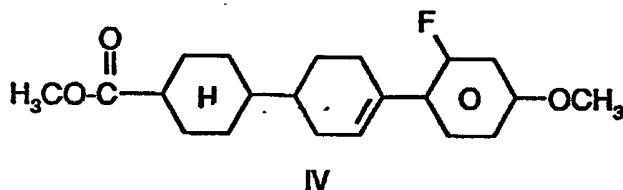
50



60

III

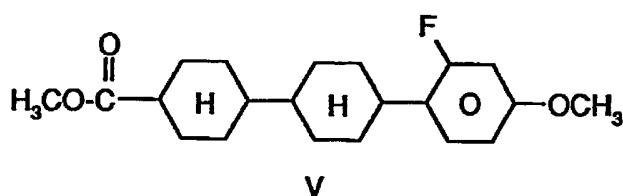
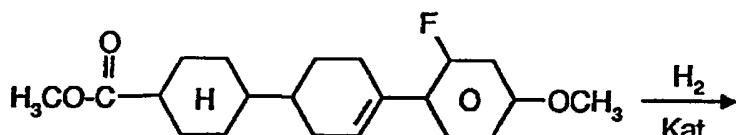
65



0,22 mol III werden in 700 ml Toluol gelöst, mit 3 g p-Toluolsulfinsäure ersetzt und über Nacht am Wasserabscheider gekocht. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen und arbeitet wie üblich auf.

Schritt 1.3

5

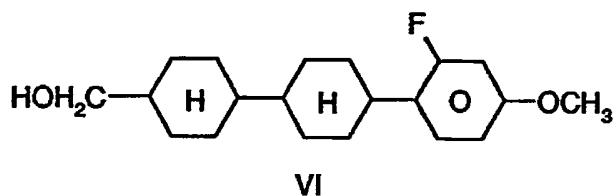
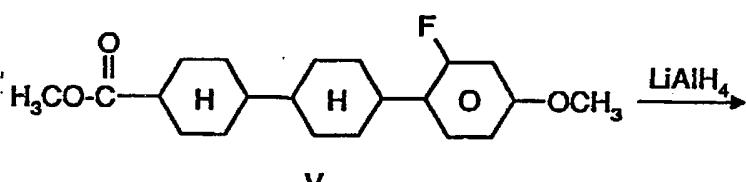


0,14 mol IV werden in 500 ml Ethanol gelöst, mit 30 g Raney-Nickel versetzt und bei 25–30°C und 5 bar hydriert. Nach beendeter Hydrierung wird der Katalysator abfiltriert, und das Filtrat wird am Rotavapor eingeeengt.

25

Schritt 1.4

30



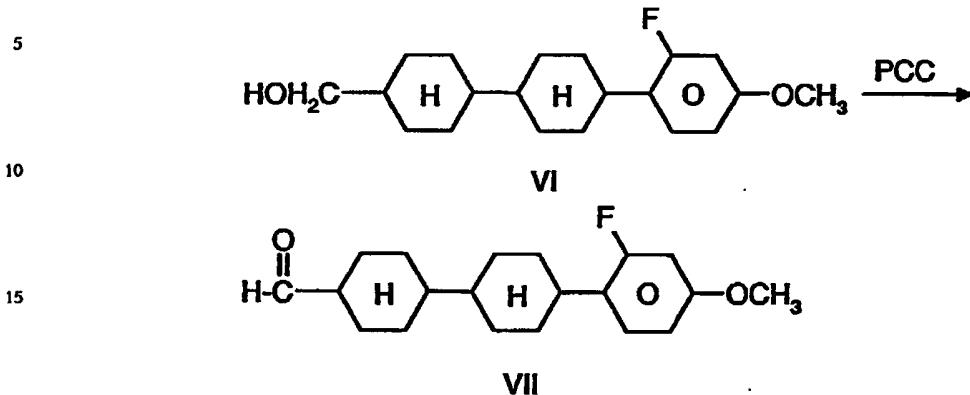
0,07 mol V gelöst in 150 ml THF werden mit einer Lösung bestehend aus 0,035 mol Lithiumaluminiumhydrid in 30 ml Toluol versetzt. Man kocht 1 h am Rückfluß, läßt auf Raumtemperatur abkühlen, versetzt mit Wasser, 50 säuert mit HCl an und arbeitet wie üblich auf.

55

60

65

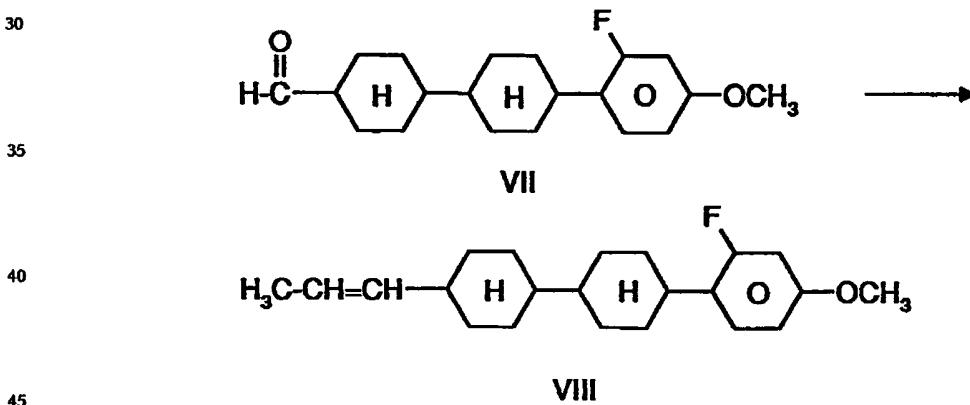
Schritt 1.5



65,6 mmol VI werden in 200 ml Dichlormethan gelöst, mit 79,6 mmol Pyridiniumchlorochromat und 11 g Celite versetzt und 4 h bei Raumtemperatur gehört.

Das Reaktionsgemisch wird eingeeigt und der Rückstand wird mit Methyltert.Butylether über Kieselgel filtriert.

Schritt 1.6



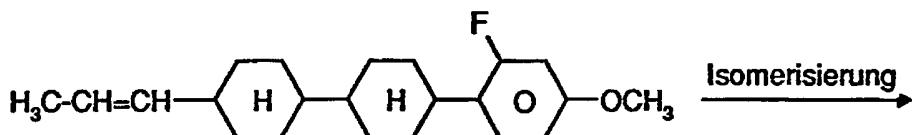
91,4 mmol Ethyltriphenylphosphoniumbromid wird in 50 ml THF bei 0°C in einer Stickstoffatmosphäre vorgelegt und tropfenweise mit 34 mmol Natriumbis(trimethylsilyl)amid (0,1 molare Lösung in THF) versetzt. 50 Man röhrt 15 min nach und tropft zu dem Reaktionsgemisch 31,4 mmol VII gelöst in 50 ml THF bei -70°C hinzu. Man läßt unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen, versetzt mit Wasser und Kochsalzlösung, säuert mit 2 N Salzsäure an und arbeitet wie üblich auf.

55

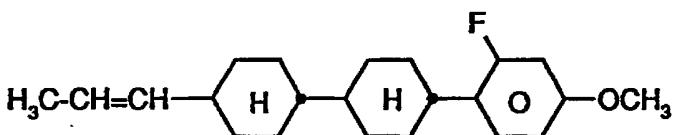
60

65

Schritt 1.7



VIII



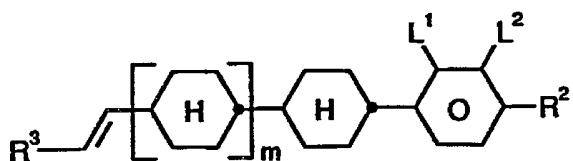
IX

15

20

In einer Stickstoffatmosphäre werden 23,3 mmol VIII in 30 ml Toluol gelöst und mit 6,2 mmol Benzolsulfinsäure-Natriumsalz und 8,5 ml 1 N Salzsäure am Rückfluß gekocht. Anschließend wird wie üblich aufgearbeitet. Das Produkt wird mit Dichlormethan über eine Kieselgelsäule eluiert. K 45 N 220,2 I; $\Delta n = +0,134$; $\Delta \varepsilon = 0,65$; MS: 25 330(M^+), 316, 205, 191, 178, 165, 152, 139, 121, 109, 95, 81, 67, 55, 41.

Analog werden die folgenden Verbindungen der Formel



35

hergestellt:

40

45

50

55

60

65

DE 44 26 799 A1

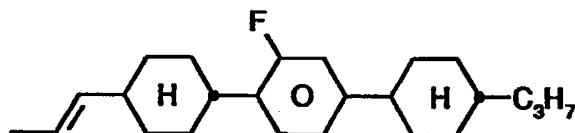
	R ³	m	L ¹	L ²	R ²
5	H ₃ C	1	H	F	OCH ₃
	H ₃ C	1	F	H	OC ₂ H ₅
	H ₃ C	1	H	F	OC ₂ H ₅
	H ₃ C	1	F	H	OC ₃ H ₇
	H ₃ C	1	H	F	OC ₃ H ₇
15	H ₅ C ₂	1	H	F	OCH ₃
	H ₅ C ₂	1	F	H	OCH ₃
	H ₅ C ₂	1	H	F	OC ₂ H ₅
	H ₅ C ₂	1	F	H	OC ₂ H ₅
	H ₅ C ₂	1	H	F	OC ₃ H ₇
25	H ₅ C ₂	1	F	H	OC ₃ H ₇
	H	1	H	F	OCH ₃
	H	1	F	H	OCH ₃ K 65 N 172,9 I; Δn = +0,117; Δε = 0,5
	H	1	H	F	OC ₂ H ₅
	H	1	F	H	OC ₂ H ₅
35	H	1	H	F	OC ₃ H ₇
	H	1	F	H	OC ₃ H ₇
40					
45					
50					
55					
60					
65					

R ³	m	L ¹	L ²	R ²	
H ₃ C	1	H	F	CH ₃	
H ₃ C	1	F	H	CH ₃	5
H ₃ C	1	H	F	C ₂ H ₅	
H ₃ C	1	F	H	C ₂ H ₅	
H ₃ C	1	H	F	n-C ₃ H ₇	10
H ₃ C	1	F	H	n-C ₃ H ₇	
H ₅ C ₂	1	H	F	CH ₃	15
H ₅ C ₂	1	F	H	CH ₃	
H ₅ C ₂	1	H	F	C ₂ H ₅	
H ₅ C ₂	1	F	H	C ₂ H ₅	20
H ₅ C ₂	1	H	F	n-C ₃ H ₇	
H ₅ C ₂	1	F	H	n-C ₃ H ₇	
H ₅ C ₂	1	H	F	CH ₃	25
H ₅ C ₂	1	F	H	CH ₃	
H ₅ C ₂	1	H	F	C ₂ H ₅	
H ₅ C ₂	1	F	H	C ₂ H ₅	30
H ₅ C ₂	1	H	F	n-C ₃ H ₇	
H ₅ C ₂	1	F	H	n-C ₃ H ₇	35
H ₃ C	0	H	F	OCH ₃	
H ₃ C	0	F	H	OC ₂ H ₅	
H ₃ C	0	H	F	OC ₂ H ₅	40
H ₃ C	0	F	H	OC ₃ H ₇	
H ₃ C	0	H	F	OC ₃ H ₇	
H ₅ C ₂	0	H	F	OCH ₃	45
H ₅ C ₂	0	F	H	OCH ₃	
H ₅ C ₂	0	H	F	OC ₂ H ₅	
H ₅ C ₂	0	F	H	OC ₂ H ₅	50
H ₅ C ₂	0	H	F	OC ₃ H ₇	
H ₅ C ₂	0	F	H	OC ₃ H ₇	55
					60
					65

	R ³	m	L ¹	L ²	R ²
5	H	0	H	F	OCH ₃
	H	0	F	H	OCH ₃
	H	0	H	F	OC ₂ H ₅
	H	0	F	H	OC ₂ H ₅
	H	0	H	F	OC ₃ H ₇
	H	0	F	H	OC ₃ H ₇
10	H ₃ C	0	H	F	CH ₃
	H ₃ C	0	F	H	CH ₃
	H ₃ C	0	H	F	C ₂ H ₅
	H ₃ C	0	F	H	C ₂ H ₅
	H ₃ C	0	H	F	n-C ₃ H ₇
	H ₃ C	0	F	H	n-C ₃ H ₇
15	H ₅ C ₂	0	H	F	CH ₃
	H ₅ C ₂	0	F	H	CH ₃
	H ₅ C ₂	0	H	F	C ₂ H ₅
	H ₅ C ₂	0	F	H	C ₂ H ₅
	H ₅ C ₂	0	H	F	n-C ₃ H ₇
	H ₅ C ₂	0	F	H	n-C ₃ H ₇
20	H ₅ C ₂	0	H	F	CH ₃
	H ₅ C ₂	0	F	H	CH ₃
	H ₅ C ₂	0	H	F	C ₂ H ₅
	H ₅ C ₂	0	F	H	C ₂ H ₅
	H ₅ C ₂	0	H	F	n-C ₃ H ₇
	H ₅ C ₂	0	F	H	n-C ₃ H ₇
25	H ₅ C ₂	0	H	F	CH ₃
	H ₅ C ₂	0	F	H	CH ₃
	H ₅ C ₂	0	H	F	C ₂ H ₅
	H ₅ C ₂	0	F	H	C ₂ H ₅
	H ₅ C ₂	0	H	F	n-C ₃ H ₇
	H ₅ C ₂	0	F	H	n-C ₃ H ₇
30	H ₅ C ₂	0	H	F	CH ₃
	H ₅ C ₂	0	F	H	CH ₃
	H ₅ C ₂	0	H	F	C ₂ H ₅
	H ₅ C ₂	0	F	H	C ₂ H ₅
	H ₅ C ₂	0	H	F	n-C ₃ H ₇
	H ₅ C ₂	0	F	H	n-C ₃ H ₇
35	H ₅ C ₂	0	H	F	CH ₃
	H ₅ C ₂	0	F	H	CH ₃
	H ₅ C ₂	0	H	F	C ₂ H ₅
	H ₅ C ₂	0	F	H	C ₂ H ₅
	H ₅ C ₂	0	H	F	n-C ₃ H ₇
	H ₅ C ₂	0	F	H	n-C ₃ H ₇
40	H ₅ C ₂	0	H	F	CH ₃
	H ₅ C ₂	0	F	H	CH ₃
	H ₅ C ₂	0	H	F	C ₂ H ₅
	H ₅ C ₂	0	F	H	C ₂ H ₅
	H ₅ C ₂	0	H	F	n-C ₃ H ₇
	H ₅ C ₂	0	F	H	n-C ₃ H ₇
45	H ₅ C ₂	0	H	F	CH ₃
	H ₅ C ₂	0	F	H	CH ₃
	H ₅ C ₂	0	H	F	C ₂ H ₅
	H ₅ C ₂	0	F	H	C ₂ H ₅
	H ₅ C ₂	0	H	F	n-C ₃ H ₇
	H ₅ C ₂	0	F	H	n-C ₃ H ₇

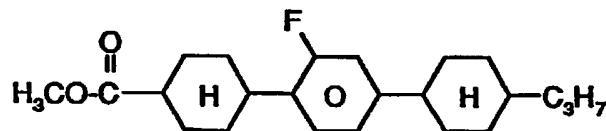
Beispiel 2

50



Schritt 2.1

60

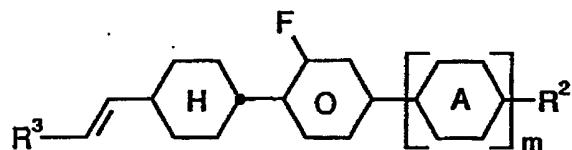


Analog Schema 2 werden 0,1 mol trans-2-Fluorphenyl-4-propylcyclohexan und 0,1 mol Cyclohexanon-4-carbonsäuremethylester mit Tetraisopropylorthotitanat gekoppelt.

Die Umwandlung der Estergruppe in den Alkenylrest erfolgt analog Schritt 1.4 bis 1.7.

Die folgenden Verbindungen der Formel

5



werden analog hergestellt:

15

20

25

30

35

40

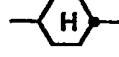
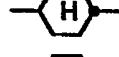
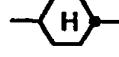
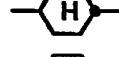
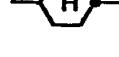
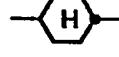
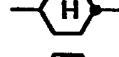
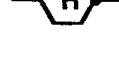
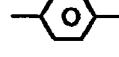
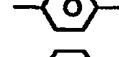
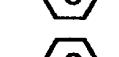
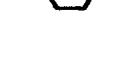
45

50

55

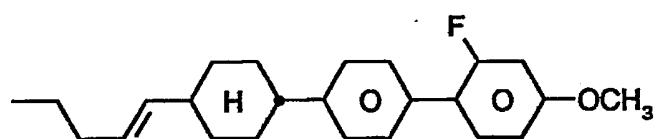
60

65

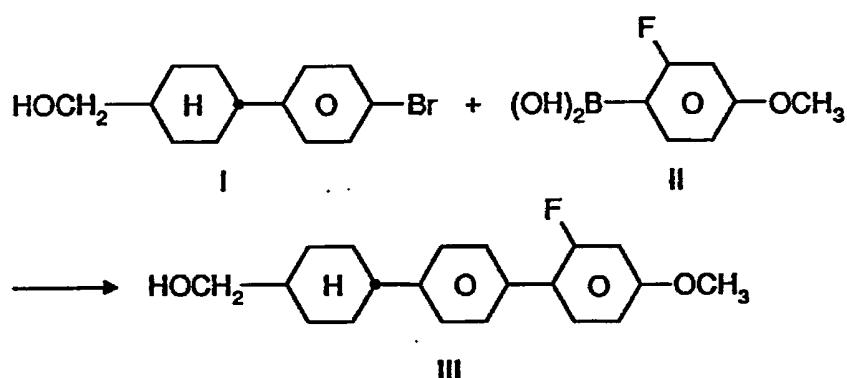
	R ³	m		R ²
5	H	1		CH ₃
	H	1		C ₂ H ₅
10	H	1		n-C ₃ H ₇
	H ₃ C	1		CH ₃
15	H ₃ C	1		C ₂ H ₅
	H ₃ C	1		n-C ₃ H ₇
20	H ₅ C ₂	1		CH ₃
	H ₅ C ₂	1		C ₂ H ₅
	H ₅ C ₂	1		n-C ₃ H ₇
30	H	1		CH ₃
	H	1		C ₂ H ₅
	H	1		n-C ₃ H ₇
40	H ₃ C	1		CH ₃
	H ₃ C	1		C ₂ H ₅
45	H ₃ C	1		n-C ₃ H ₇
50	H ₅ C ₂	1		CH ₃
	H ₅ C ₂	1		C ₂ H ₅
55	H ₅ C ₂	1		n-C ₃ H ₇
60				

R ³	m	A	R ²	
n-C ₃ H ₇	1		CH ₃	5
n-C ₃ H ₇	1		C ₂ H ₅	
n-C ₃ H ₇	1		n-C ₃ H ₇	10
H ₃ C	0	-	CH ₃	
H ₃ C	0	-	C ₂ H ₅	15
H ₃ C	0	-	n-C ₃ H ₇	
H ₅ C ₂	0	-	CH ₃	20
H ₅ C ₂	0	-	C ₂ H ₅	
H ₅ C ₂	0	-	n-C ₃ H ₇	

Beispiel 3



Schritt 3.1



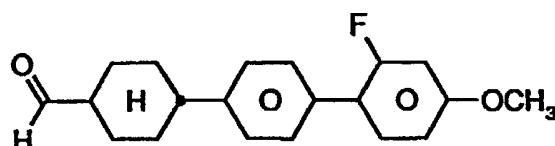
Je 2,54 mol I und II werden in 4 l Toluol und 1,7 l Ethanol gelöst und nacheinander mit 29 g Tetrakistriphenylphosphin palladium(0) und 2,6 l Natriumcarbonatlösung (2 mol/l) versetzt. Die Reaktionslösung wird 5 h unter Rückfluß gekocht und anschließend wie üblich aufgearbeitet.

60

65

Schritt 3.2

5



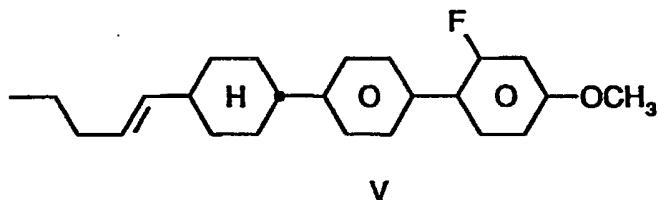
10

IV

0,973 mol Pyridiniumchlorochromat und 12,5 g Celite werden in 1,25 l Dichlormethan suspendiert und bei 20–25°C mit einer Lösung bestehend aus 0,973 mol III und 1,25 l Dichlormethan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wie üblich aufgearbeitet.

Schritt 3.3

20



25

V

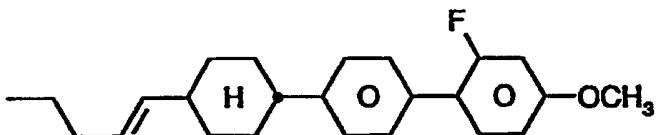
30

127,7 mmol Butyltriphenylphosphoniumbromid werden in 200 ml THF gelöst und auf –20°C gekühlt. Unter Rühren werden bei –20°C 121,6 mmol Kalium-tert.butylat gelöst in 45 ml THF, zugetropft. Nach 10 Minuten werden zu dem Reaktionsgemisch 121,6 mmol IV gelöst in 65 ml THF zugetropft. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen, versetzt mit Wasser und arbeitet wie üblich auf.

35

Schritt 3.4

40

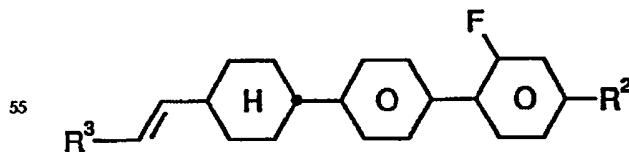


45

69 mmol V werden in 85 ml Toluol gelöst und mit 17,9 mmol Benzolsulfinsäure und 27,6 ml 1 N Salzsäure versetzt und 32 h bei 50°C gerührt. Anschließend wird wie üblich aufgearbeitet. K 62 N 195,4 I; $\Delta n = +0,189$; $\Delta \epsilon = 0,8$.

Analog werden die folgenden Verbindungen der Formel

50



60

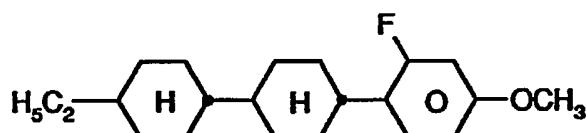
hergestellt:

65

R ₃	R ₂	
H	OCH ₃	K 84 N 160,6 l; Δn = +0,192; Δε = 1,6
CH ₃	OCH ₃	K 82 N 210,5 l; Δn = +0,207; Δε = 1,4
C ₂ H ₅	OCH ₃	K 60 N 192 l; Δn = +0,195; Δε = 1,1
n-C ₄ H ₉	OCH ₃	10
H	OC ₂ H ₅	
CH ₃	OC ₂ H ₅	
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	15
n-C ₃ H ₇	OC ₂ H ₅	
n-C ₄ H ₉	OC ₂ H ₅	20
H	OC ₃ H ₇	
CH ₃	OC ₃ H ₇	
C ₂ H ₅	OC ₃ H ₇	25
n-C ₃ H ₇	OC ₃ H ₇	
n-C ₄ H ₉	OC ₃ H ₇	30
H	CH ₃	
CH ₃	CH ₃	
C ₂ H ₅	CH ₃	35
n-C ₃ H ₇	CH ₃	
n-C ₄ H ₉	CH ₃	40
H	C ₂ H ₅	
CH ₃	C ₂ H ₅	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	45
n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	
n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	50
H	n-C ₃ H ₇	
CH ₃	n-C ₃ H ₇	
C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	55
n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	
n-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇	60
		65

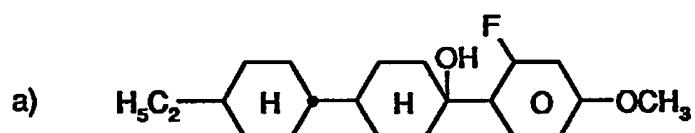
Beispiel 4

5



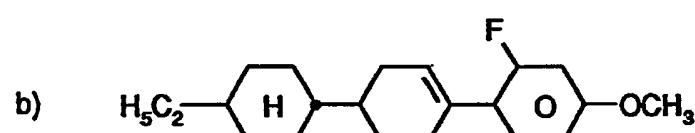
10

15



20 350 mmol 2-Fluor-4-methoxy-bromobenzol werden in 350 ml Diethylether gelöst und unter Rühren auf -70°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden bei -70°C 350 mmol n-BuLi zugetropft. Man röhrt 0,5 h nach und tropft dann 350 mmol trans,trans-4-Ethylcyclohexylcyclohexanon gelöst in 150 ml Diethylether zu der gekühlten Lösung. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen, hydrolysiert und säuert mit verd. HCl an. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit Methyl-tert-Butylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotavapor entfernt und der Rückstand wird ohne weitere Aufreinigung weiterverarbeitet.

30

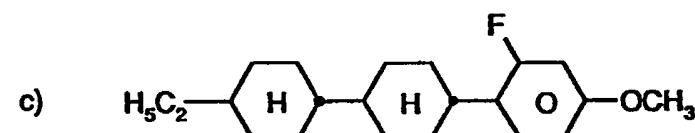


35

Das Produkt aus a) (350 mmol) wird in 500 ml Toluol gelöst, mit 5 g p-Toluolsulfonsäure versetzt und 3 h am Wasserabscheider gekocht. Die Reaktionslösung wird neutral gewaschen und einrotiert. Der Rückstand wird über Kieselgel filtriert (Hexan: Essigester = 9 : 1).

40

45



50

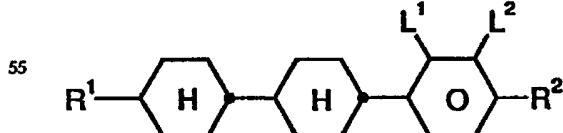
205 mmol des Cyclohexanderivats aus b) werden in Gegenwart von Pd/C hydriert. K 65 S_B 46 N 157,6 l; $\Delta n = +0,100$; $\Delta \epsilon = -0,5$; $\Delta n = +0,100$.

Analog werden die folgenden Verbindungen der Formel

60

hergestellt:

65



R ₁	R ₂	L ₁	L ₂	
CH ₃	CH ₃	F	H	
CH ₃	OCH ₃	H	F	5
CH ₃	OCH ₃	F	H K 77 N 134,4 l; $\Delta n = +0,102;$ $\Delta \epsilon = -1,39$	10
CH ₃	C ₂ H ₅	F	H	
CH ₃	OC ₂ H ₅	H	F	
CH ₃	OC ₂ H ₅	F	H K 76 N 143,6 l; $\Delta n = +0,109;$ $\Delta \epsilon = -0,4$	15
C ₂ H ₅	CH ₃	F	H	20
C ₂ H ₅	OCH ₃	H	F	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	F	H	
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	F	F	25
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	F	H K 72 N 164,7 l; $\Delta n = 0,109;$ $\Delta \epsilon = -0,4$	30
				35
				40
				45
				50
				55
				60
				65

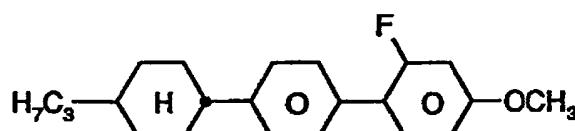
R1	R2	L1	L2
5 n-C ₃ H ₇	CH ₃	F	H K 65 N 159 I; Δn = 0,106; Δε = -0,23
10 n-C ₃ H ₇	OCH ₃	F	H K 57 N 187,5 I; Δn = +0,110; Δε = +2,54
15 n-C ₃ H ₇	OCH ₃	H	F K 92 S _B (83) N 185 I; Δn = +0,116; Δε = -0,41
20 n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	F	H
n-C ₃ H ₇	OC ₂ H ₅	H	F
25 n-C ₃ H ₇	OC ₂ H ₅	F	H K 76 N 192,6 I; Δn = +0,116
n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	F	H
n-C ₃ H ₇	OC ₃ H ₇	H	F
30 n-C ₃ H ₇	OC ₃ H ₇	F	H
n-C ₄ H ₉	CH ₃	F	H
n-C ₄ H ₉	OCH ₃	H	F
35 n-C ₄ H ₉	OCH ₃	F	H
n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	F	H
n-C ₄ H ₉	OC ₂ H ₅	H	F
40 n-C ₄ H ₉	OC ₂ H ₅	F	H
n-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇	F	H
n-C ₄ H ₉	OC ₃ H ₇	H	F
45 n-C ₄ H ₉	OC ₃ H ₇	F	H
n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	F	H
n-C ₄ H ₉	OC ₄ H ₉	H	F
50 n-C ₄ H ₉	OC ₄ H ₉	H	F
n-C ₅ H ₁₁	CH ₃	F	H
n-C ₅ H ₁₁	OCH ₃	H	F
55 n-C ₅ H ₁₁	OCH ₃	F	H

60

65

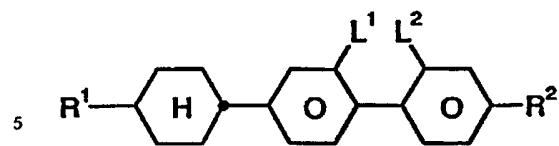
R ¹	R ²	L ¹	L ²	
n-C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	F	H	
n-C ₅ H ₁₁	OC ₂ H ₅	H	F	5
n-C ₅ H ₁₁	OC ₂ H ₅	F	H	
n-C ₅ H ₁₁	n-C ₃ H ₇	F	H	
n-C ₅ H ₁₁	OC ₃ H ₇	H	F	10
n-C ₅ H ₁₁	OC ₃ H ₇	F	H	
n-C ₅ H ₁₁	n-C ₄ H ₉	F	H	
n-C ₅ H ₁₁	OC ₄ H ₉	H	F	15
n-C ₅ H ₁₁	OC ₄ H ₉	F	H	
n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁	F	H	
n-C ₅ H ₁₁	OC ₅ H ₁₁	H	F	20
n-C ₅ H ₁₁	OC ₅ H ₁₁	F	H	
n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	F	H	
n-C ₆ H ₁₃	OCH ₃	H	F	25
n-C ₆ H ₁₃	OCH ₃	F	H	
n-C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	F	H	
n-C ₆ H ₁₃	OC ₂ H ₅	H	F	30
n-C ₆ H ₁₃	OC ₂ H ₅	F	H	
n-C ₆ H ₁₃	n-C ₃ H ₇	F	H	
n-C ₆ H ₁₃	OC ₃ H ₇	H	F	35
n-C ₆ H ₁₃	OC ₃ H ₇	F	H	
n-C ₆ H ₁₃	n-C ₄ H ₉	F	H	
n-C ₆ H ₁₃	OC ₄ H ₉	H	F	40
n-C ₆ H ₁₃	OC ₄ H ₉	F	H	
n-C ₆ H ₁₃	n-C ₅ H ₁₁	F	H	
n-C ₆ H ₁₃	OC ₅ H ₁₁	H	F	45
n-C ₆ H ₁₃	OC ₅ H ₁₁	F	H	
				50

Beispiel 5



107 mmol trans-4-(trans-4-propylcyclohexyl)phenylbromid und 107 mmol 2-Fluor-4-methoxyboronsäure werden in 200 ml Toluol und 85 ml Ethanol gelöst und mit 0,085 g Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) versetzt. Nach Zugabe von 120 ml einer 2-molaren Natriumcarbonatlösung wird bis zum Sieden erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird chromatographisch verfolgt, und die Reaktion wird nach vollständiger Umsetzung abgebrochen. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen, versetzt mit Methyl-tert-Butylether und Wasser, trennt die organische Phase ab und arbeitet wie üblich auf. K 62 N 172,1 I; $\Delta n = +0,181$; $\Delta \varepsilon = 2,18$.

Analog werden die folgenden Verbindungen der Formel



10 hergestellt:

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

R ₁	R ₂	L ₁	L ₂	
CH ₃	OCH ₃	F	H	
CH ₃	OCH ₃	H	F	5
C ₂ H ₅	OCH ₃	F	H	
C ₂ H ₅	OCH ₃	H	F K 65 N 138,2 I; Δn = +0,186; Δε = 0	10
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	F	H	15
C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H	F	
n-C ₃ H ₇	OCH ₃	F	H K 61 N 172 I; Δn = +0,185; Δε = 1,19	20
n-C ₃ H ₇	OC ₂ H ₅	F	H K 83 N 183 I; Δn = +0,189; Δε = 2,31	25
n-C ₃ H ₇	OC ₂ H ₅	H	F K 71 I 183,6 I; Δn = +0,188; Δε = 1,78	30
n-C ₃ H ₇	n-OC ₃ H ₇	F	H	35
n-C ₃ H ₇	n-OC ₃ H ₇	H	F	
n-C ₃ H ₇	n-OC ₄ H ₉	F	H	40
n-C ₃ H ₇	n-OC ₄ H ₉	H	F	
n-C ₄ H ₉	OCH ₃	F	H	45
n-C ₄ H ₉	OCH ₃	H	F K 65 N 185,1 I; Δn = +1,506; Δε = 0,7	50
n-C ₄ H ₉	OC ₂ H ₅	F	H	
n-C ₄ H ₉	OC ₂ H ₅	H	F	
n-C ₄ H ₉	n-OC ₃ H ₇	F	H	55
n-C ₄ H ₉	n-OC ₃ H ₇	H	F	
n-C ₄ H ₉	n-OC ₄ H ₉	F	H	
n-C ₄ H ₉	n-OC ₄ H ₉	H	F	60
n-C ₅ H ₁₁	OCH ₃	F	H	
n-C ₅ H ₁₁	OCH ₃	H	F K 61 N 160,3 I; Δn = +0,173; Δε = 0,8	65

	R ₁	R ₂	L ₁	L ₂
5	n-C ₅ H ₁₁	OC ₂ H ₅	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	OC ₂ H ₅	H	F
	n-C ₅ H ₁₁	n-OC ₃ H ₇	F	H
10	n-C ₅ H ₁₁	n-OC ₃ H ₇	H	F
	n-C ₅ H ₁₁	n-OC ₄ H ₉	F	H
	n-C ₅ H ₁₁	n-OC ₄ H ₉	H	F
15	n-C ₃ H ₇	OCH ₂ CH=CH ₂	F	H K 55 N 169,1 l; Δn = +0,197; Δε = -0,2
	n-C ₅ H ₁₁	OCH ₂ CH=CH ₂	H	F
	n-C ₃ H ₇	OCH ₂ CH=CH ₂	H	F
20	CH ₃	CH ₃	H	F
	CH ₃	CH ₃	F	H
	C ₂ H ₅	CH ₃	H	F
25	C ₂ H ₅	CH ₃	F	H
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	F
	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	F	H
30	n-C ₃ H ₇	CH ₃	H	F K 104 N 135,4 l; Δn = +0,171; Δε = -0,52
	n-C ₃ H ₇	CH ₃	H	F
	n-C ₃ H ₇	CH ₃	F	H
35	n-C ₃ H ₇	CH ₃	H	F K 104 N 135,4 l; Δn = +0,171; Δε = -0,52
	n-C ₃ H ₇	CH ₃	F	H
	n-C ₃ H ₇	CH ₃	F	H

Mischungsbeispiele

	Beispiel A
45	PCH-5F 9,0%
	PCH-6F 7,2%
	PCH-7F 5,4%
	CCP-2OCF ₃ 7,2%
	CCP-3OCF ₃ 10,8%
	CCP-4OCF ₃ 8,1%
	CCP-5OCF ₃ 8,1%
50	BCH-3F,F 10,8%
	BCH-5F,F 9,0%
	ECCP-3OCF ₃ 4,5%
	ECCP-5OCF ₃ 4,5%
	CBC-33F 1,8%
55	CBC-53F 1,8%
	CBC-55F 1,8%
	CCGI-1V-01 10,0%
60	

65 Klärpunkt [°C]: 104,7
Δn [589 nm, 20°C]: 0,1004
Δε [1 kHz, 20°C]: 4,76

Beispiel B

PCH-5F	9,0%	
PCH-6F	7,2%	
PCH-7F	5,4%	5
{ CCP-2OCF ₃	7,2%	
{ CCP-3OCF ₃	10,8%	
{ CCP-4OCF ₃	8,1%	
{ CCP-5OCF ₃	8,1%	10
BCH-3F.F	10,8%	
BCH-5F.F	9,0%	
ECCP-3OCF ₃	4,5%	
ECCP-5OCF ₃	4,5%	
CBC-33F	1,8%	15
CBC-53F	1,8%	
CBC-55F	1,8%	
CCGI-V-01	10,0%	

Klärpunkt [°C]: 100
 Δn [589 nm, 20°C]: +0,1063
 $\Delta \epsilon$ [1 kHz, 20°C]: 4,86
 Viskosität [mm²·s⁻¹; 20°C]: 15,77

Beispiel C

PCH-3	23,0%	
PCH-5	15,0%	
PCH-302	21,0%	30
K6	4,0%	
CPTP-301	5,0%	
CPTP-302	5,0%	
CPTP-303	4,0%	35
CCGI-V-01	23,0%	

Klärpunkt [°C]: 86
 Δn [589 nm, 20°C]: +0,1427
 STN 240°
 $d \cdot \Delta n$ [μm]: 0,85
 $V_{(10,0,20)}[V]$: 2,30
 V_{90}/V_{10} : 1,1

Beispiel D

PCH-3	23,0%	
PCH-5	15,0%	
PCH-302	21,0%	50
K6	4,0%	
CPTP-301	5,0%	
CPTP-302	5,0%	
CPTP-303	4,0%	
CCGI-1V-01	23,0%	55

Klärpunkt [°C]: +93
 Δn [589 nm, 20°C]: +0,1476
 STN 240°
 $d \cdot \Delta n$ [μm]: 0,85
 $V_{(10,0,20)}[V]$: 2,44
 V_{90}/V_{10} : 1,2

Beispiel E

5	PCH-3	21,0%
	PCH-5	15,0%
	PCH-302	23,0%
	K6	5,0%
	BCH-32	7,0%
	ECCP-31	5,0%
10	ECCP-32	5,0%
	CPTP-301	5,0%
	CPTP-302	4,0%
	CPTP-303	4,0%
	CCGI-V-01	6,0%

15

Klärpunkt [°C]: 85
 Δn [589 nm, 20°C]: +0,1429
 STN 240°
 20 $d \cdot \Delta n$ [μm]: 0,85
 $V_{(10,0,20)} [V]: 2,32$
 $V_{90}/V_{10}: 2,5$

Beispiel F

25	PCH-3	21,0%
	PCH-5	15,0%
	PCH-302	23,0%
	K6	5,0%
30	BCH-32	7,0%
	ECCP-31	5,0%
	ECCP-32	5,0%
	CPTP-301	5,0%
35	CPTP-302	4,0%
	CPTP-303	4,0%
	CCGI-1V-01	6,0%

40 Klärpunkt [°C]: +86
 Δn [589 nm, 20°C]: +0,1442
 STN 240°
 $d \cdot \Delta n$ [μm]: 0,85
 $V_{(10,0,20)} [V]: 2,37$
 45 $V_{90}/V_{10}: 2,6$

Beispiel G

50	PCH-5F	9,0%
	PCH-6F	7,2%
	PCH-7F	5,4%
	CCP-2OCF ₃	7,2%
	CCP-3OCF ₃	10,8%
55	CCP-4OCF ₃	8,1%
	CCP-5OCF ₃	8,1%
	BCH-3F.F	10,8%
	BCH-5F.F	9,0%
	ECCP-3OCF ₃	4,5%
60	ECCP-5OCF ₃	4,5%
	CBC-33F	1,8%
	CBC-53F	1,8%
	CBC-55F	1,8%
65	BCH-301F	10,0%

Klärpunkt [°C]: 100
 Δn [589 nm; 20°C]: +0,1053

$\Delta\epsilon$ [1 kHz; 20°C]: 4,94
 Viskosität [$\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 20°C]: 16,04

Beispiel H

PCH-5F	9,0%	5
PCH-6F	7,2%	
PCH-7F	5,4%	
CCP-2OCF ₃	7,2%	
CCP-3OCF ₃	10,8%	10
CCP-4OCF ₃	8,1%	
CCP-5OCF ₃	8,1%	
BCH-3F.F	10,8%	
BCH-5F.F	9,0%	15
ECCP-3OCF ₃	4,5%	
ECCP-5OCF ₃	4,5%	
CBC-33F	1,8%	
CBC-53F	1,8%	
CBC-55F	1,8%	20
BCH-302F	10,0%	

Klärpunkt [°C]: 103
 Δn [589 nm; 20°C]: +0,1055
 $\Delta\epsilon$ [1 kHz; 20°C]: 4,90
 Viskosität [$\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 20°C]: 14,43

Beispiel I

PCH-5F	9,0%	30
PCH-6F	7,2%	
PCH-7F	5,4%	
CCP-2OCF ₃	7,2%	
CCP-3OCF ₃	10,8%	35
CCP-4OCF ₃	8,1%	
CCP-5OCF ₃	8,1%	
BCH-3F.F	10,8%	
BCH-5F.F	9,0%	40
ECCP-3OCF ₃	4,5%	
ECCP-5OCF ₃	4,5%	
CBC-33F	1,8%	
CBC-53F	1,8%	
CBC-55F	1,8%	45
CPGI-3V-01	10,0%	

Klärpunkt [°C]: 103
 Δn [589 nm; 20°C]: +0,1057
 $\Delta\epsilon$ [1 kHz; 20°C]: 4,80
 Viskosität [$\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 20°C]: 16,09

55

60

65

Beispiel J

5	PCH-5F	9,0%
	PCH-6F	7,2%
	PCH-7F	5,4%
	CCP-2OCF ₃	7,2%
	CCP-3OCF ₃	10,8%
	CCP-4OCF ₃	8,1%
10	CCP-5OCF ₃	8,1%
	BCH-3F.F	10,8%
	BCH-5F.F	9,0%
	ECCP-3OCF ₃	4,5%
	ECCP-5OCF ₃	4,5%
15	CBC-33F	1,8%
	CBC-53F	1,8%
	CBC-55F	1,8%
	CPGI-2V-01	10,0%

20 Klärpunkt [°C]: 103
 Δn [589 nm; 20°C]: +0,1063
 $\Delta \epsilon$ [1 kHz; 20°C]: 4,83
 Viskosität [mm²·s⁻¹; 20°C]: 15,26

Beispiel K

30	PCH-5F	9,0%
	PCH-6F	7,2%
	PCH-7F	5,4%
	CCP-2OCF ₃	7,2%
	CCP-3OCF ₃	10,8%
	CCP-4OCF ₃	8,1%
35	CCP-5OCF ₃	8,1%
	BCH-3F.F	10,8%
	BCH-5F.F	9,0%
	ECCP-3OCF ₃	4,5%
	ECCP-5OCF ₃	4,5%
40	CBC-33F	1,8%
	CBC-53F	1,8%
	CBC-55F	1,8%
	CPGI-1V-01	10,0%

45 Klärpunkt [°C]: 104
 Δn [589 nm; 20°C]: 0,1076
 $\Delta \epsilon$ [1 kHz; 20°C]: 4,86
 Viskosität [mm²·s⁻¹; 20°C]: 16,25

50

55

60

65

Beispiel L

ME2N.F	2,0%	
ME3N.F	3,0%	
ME4N.F	4,0%	
BCH-301F	17,0%	5
K6	6,0%	
K9	7,0%	
PCH-301	25,0%	
PTP-102	4,0%	
PTP-201	4,0%	
CCP-3OCF ₃	6,0%	
CCP-5OCF ₃	6,0%	
ECCP-3OCF ₃	4,0%	
CPTP-301	4,0%	
CPTP-302	4,0%	
CPTP-303	4,0%	

20

Klärpunkt [°C]: 87
 Δn [589 nm; 20°C]: +0,1709
 $\Delta \epsilon$ [1 kHz; 20°C]: +8,6
 $V_{(10,20)}$ [V] 2,01
 Rotationsviskosität γ_1 [mPa · s, 20°C]: 132

25

Beispiel M

ME2N.F	2,0%	
ME3N.F	3,0%	
ME4N.F	4,0%	
BCH-301F	17,0%	30
K6	7,0%	
K9	7,0%	
PCH-301	25,0%	
PTP-102	6,0%	
PTP-201	6,0%	
CCP-3OCF ₃	5,0%	
CCP-5OCF ₃	5,0%	
CPTP-301	4,0%	
CPTP-302	5,0%	
CPTP-303	4,0%	

45

Klärpunkt [°C]: 83
 Δn [589 nm; 20°C]: +0,1698
 $\Delta \epsilon$ [1 kHz; 20°C]: 8,4
 Rotationsviskosität γ_1 [mPa · s; 20°C]: 123
 $\Delta \epsilon / \epsilon_{\perp}$ (1 kHz; 20°C): 1,83

50

55

60

65

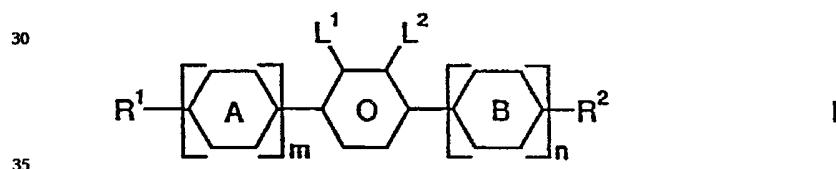
Beispiel N

5	PCH-5F	9,0%
	PCH-6F	7,2%
	PCH-6F	5,4%
	CCP-2OCF ₃	7,2%
	CCP-3OCF ₃	10,8%
	CCP-4OCF ₃	8,1%
10	CCP-5OCF ₃	8,1%
	BCH-3F.F.	10,8%
	BCH-5F.F.	9,0%
	ECCP-3OCF ₃	4,5%
	ECCP-5OCF ₃	4,5%
15	CBC-33F	1,8%
	CBC-53F	1,8%
	CBC-55F	1,8%
	CCP-301F	10,0%

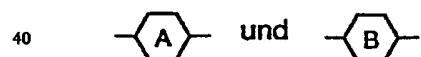
20 Klärpunkt: 102°C
 $\Delta n [589 \text{ nm}, 20^\circ\text{C}]$: +0,0983
 $\Delta \epsilon [1 \text{ kHz}, 20^\circ\text{C}]$: 4,97

25 Patentansprüche

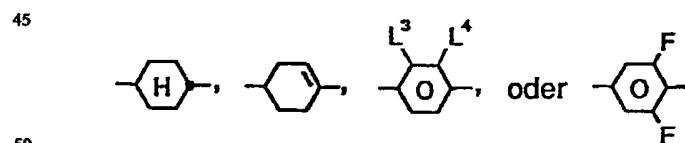
1. Monofluorierte Benzolderivate der Formel I,



wobei



jeweils unabhängig voneinander



R¹ einen unsubstituierten oder einen einfach durch CN oder CF₃ oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch

55

-O-, -S-, -, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O-

60 ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,
R² Alkoxy mit 1-5 C-Atomen und im Fall

a) $m = 2, n = 0, -\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$, $L^1 = F$ oder

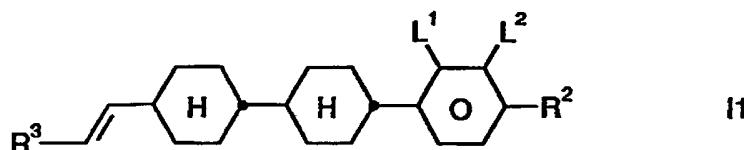
b) $R^1 = \text{Alkenyl}$

auch Alkyl mit 1—5 C-Atomen

einer der Reste

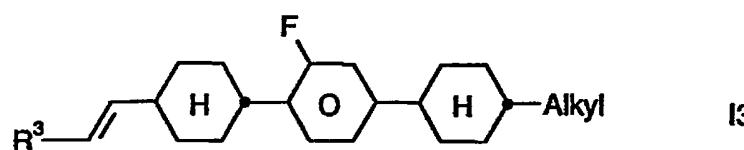
L^{1-4} Fluor bedeutet und der andere Rest L^1, L^2, L^3 oder L^4 H ist, m und n jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2, wobei $m + n \geq 1$ ist, bedeutet.

2. Verbindungen der Formel I1



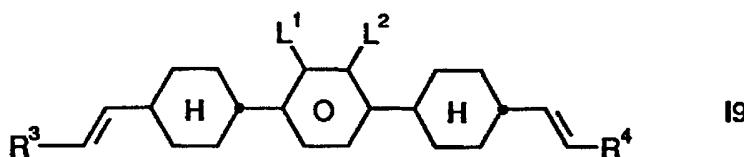
worin R^1, L^1 und L^2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und R^3 H oder einen Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen bedeutet.

3. Verbindungen der Formel I3



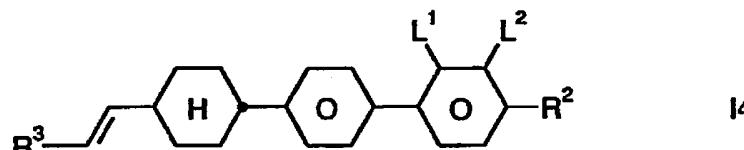
worin R^2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat und R^3 H oder einen Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen bedeutet.

4. Verbindungen der Formel I9



worin R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander H oder einen Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen bedeuten.

5. Verbindungen der Formel I4



worin R^2, L^1 und L^2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und R^3 H oder einen Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen ist.

6. Verbindungen der Formel I10

5

10

15

20

25

30

35

40

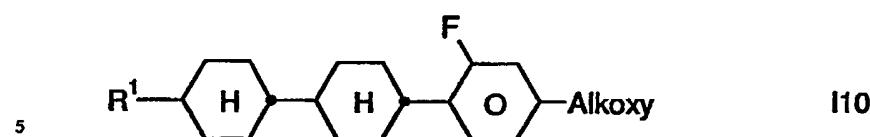
45

50

55

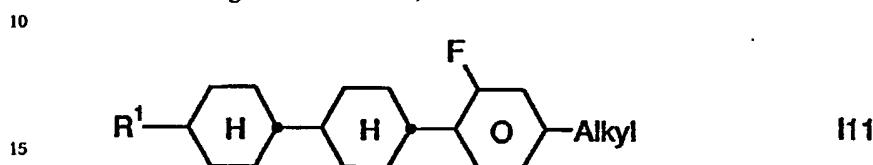
60

65



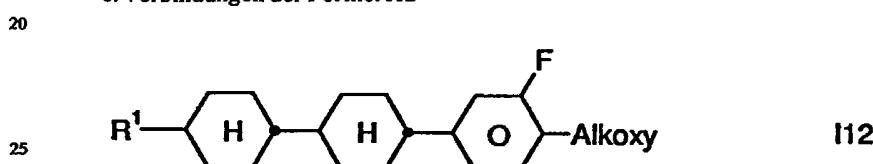
worin R¹ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

7. Verbindungen der Formel I11,



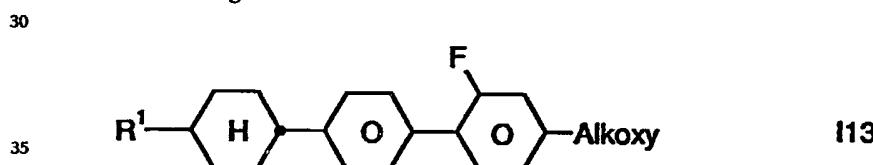
worin R¹ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

8. Verbindungen der Formel I12



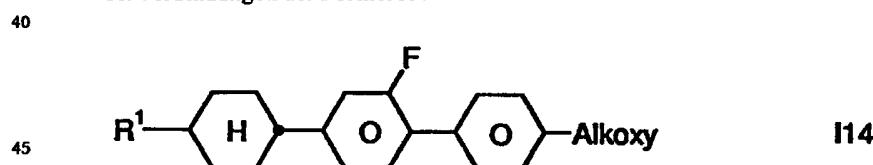
worin R¹ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

9. Verbindungen der Formel I13



worin R¹ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

10. Verbindungen der Formel I14



worin R¹ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

11. Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß m + n = 2 ist.

12. Verwendung von Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Medien.

13. Flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel I enthält.

14. Flüssigkristall-Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 13 enthält.

55

15. Elektrooptisches Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 13 enthält.

60

65